

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ, МОЛОДЕЖИ И СПОРТА
УКРАИНЫ**

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
«ХАРЬКОВСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»**

А.И. Грабченко, Л.И. Пупань, Л.Л. Товажнянский

ВВЕДЕНИЕ В НАНОТЕХНОЛОГИИ

Текст лекций

Харьков 2012

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ, МОЛОДЕЖИ И СПОРТА УКРАИНЫ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
«ХАРЬКОВСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

А.И. Грабченко, Л.И. Пупань, Л.Л. Товажнянский

ВВЕДЕНИЕ В НАНОТЕХНОЛОГИИ

Текст лекций

для студентов инженерных специальностей
дневной и заочной форм обучения

Утверждено
редакционно-издательским
советом университета,
протокол № 2 от 07.12.11 г.

Харьков 2012

ББК 306
Г75
УДК 620.3-03

Рецензенты: *В.М. Тонконогий*, д-р техн. наук, проф., директор
Института промышленных технологий дизайна и
менеджмента Одесского национального политехнического
университета

Ю.Н. Внуков, д-р техн. наук, проф., зав. кафедрой
технологии машиностроения, проректор Запорожского
национального технического университета

В тексті лекцій розглянуто основні поняття та визначення нанотехнології, методи аналізу та принципи конструювання об'єктів на нанорівні. Наведено відомості про структуру, властивості та методи виробництва наноструктурних матеріалів. Розглянуто основні напрямки практичного використання нанотехнологій та наноматеріалів у різних сферах. Представлено внесок НТУ «ХПІ» в розвиток нанотехнологій. Видання призначене для студентів інженерних спеціальностей.

Г75 Введение в нанотехнологии: текст лекций для студентов инженерных специальностей дневной и заочной форм обучения / А.И. Грабченко, Л.И. Пупань, Л.Л. Товажнянский. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2012. – 272 с.

В тексте лекций рассмотрены основные понятия и определения нанотехнологии, методы анализа и принципы конструирования объектов на наноуровне. Приведены сведения о структуре, свойствах и методах производства наноструктурных материалов. Рассмотрены основные направления практического применения нанотехнологий и наноматериалов в различных сферах. Представлен вклад НТУ «ХПИ» в развитие нанотехнологий. Издание предназначено для студентов инженерных специальностей.

Ил. 133. Табл. 12. Библиогр. 17 назв.

УДК 620.3-03
ББК 306

© А.И. Грабченко, Л.И. Пупань, Л.Л. Товажнянский

ISBN

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	7
Раздел 1. Становление и развитие нанотехнологии как междисциплинарной области деятельности.....	9
1.1. Основные понятия и определения	9
1.2. Нанозффекты и нанобъекты в природе. «Интуитивные» нанотехнологии.....	14
1.3. Хронология развития нанонауки, нанотехнологии, напопроизводства.....	18
1.4. Междисциплинарный характер нанотехнологий.....	24
1.5. Выводы.....	27
1.6. Вопросы для самостоятельного контроля.....	28
Раздел 2. Методы диагностики нанобъектов.....	29
2.1. Масштабы и процессы в системах наночастиц.....	29
2.2. Особенности диагностики наноструктур.....	30
2.3. Электронная микроскопия.....	31
2.4. Сканирующая зондовая микроскопия.....	36
2.4.1. Сканирующая туннельная микроскопия.....	39
2.4.2. Атомно-силовая микроскопия.....	42
2.4.3. Сканирующая оптическая микроскопия ближнего поля...45	
2.4.4. Магнито-силовая микроскопия.....	47
2.5. Многофункциональность методов сканирующей зондовой микроскопии.....	48
2.6. Спектральные методы исследования.....	50
2.6.1. Электронная Оже-спектроскопия.....	51
2.6.2. Рамановская спектроскопия.....	53
2.6.3. Фотоэмиссионная спектроскопия.....	56
2.6.4. Магнитный резонанс.....	56
2.7. Нанотестирование.....	57
2.8. Выводы.....	63
2.9. Вопросы для самостоятельного контроля.....	65
Раздел 3. Основы конструирования объектов на атомно-молекулярном уровне.....	66
3.1. Нисходящие и восходящие подходы.....	66
3.2. Элементарные объекты и методы нанотехнологического конструирования.....	68

3.3. Атомно-молекулярная сборка (механосинтез) с помощью сканирующей зондовой микроскопии.....	69
3.4. Самоорганизация и самосборка.....	76
3.5. Принцип молекулярного распознавания в процессах самосборки.....	81
3.6. Атомные кластеры как элементарные объекты самосборки.....	82
3.6.1. Основные группы кластерных материалов.....	83
3.6.2. Методы получения кластеров.....	86
3.7. Технологии формирования поверхностных слоев с атомарной точностью.....	88
3.8. Квантовые ямы, проволоки, точки.....	91
3.9. Прецизионная литография.....	94
3.10. Выводы.....	97
3.11. Вопросы для самостоятельного контроля.....	99
Раздел 4. Структура и свойства наноструктурных материалов.....	100
4.1. Особенности вещества наносистем.....	100
4.2. Структурные особенности наноматериалов.....	102
4.3. Физические свойства наноматериалов.....	109
4.4. Химические свойства.....	111
4.5. Механические свойства.....	112
4.6. Принципы классификации наноматериалов.....	118
4.7. Выводы.....	122
4.8. Вопросы для самостоятельного контроля.....	123
Раздел 5. Нанопорошки.....	124
5.1. Особенности структуры и свойств.....	124
5.2. Основные методы получения.....	125
5.3. Применение нанопорошков.....	130
5.4. Выводы.....	131
5.5. Вопросы для самостоятельного контроля.....	132
Раздел 6. Углеродные наноструктуры.....	133
6.1. Аллотропные формы углерода.....	133
6.2. Фуллерен как новая аллотропная форма углерода.....	136
6.2.1. Структура фуллеренов.....	136
6.2.2. Основные методы получения фуллеренов.....	139
6.2.3. Свойства фуллерена.....	141
6.2.4. Структуры на основе фуллерена, потенциальные	

области применения.....	142
6.2.5. Неуглеродные фуллерены.....	147
6.3. Углеродные нанотрубки.....	148
6.3.1. Структура и виды углеродных нанотрубок.....	148
6.3.2. Получение углеродных нанотрубок.....	151
6.3.3. Свойства углеродных нанотрубок и перспективы их применения.....	154
6.3.4. Неуглеродные нанотрубки.....	161
6.4. Графен.....	162
6.5. Выводы.....	164
6.6. Вопросы для самостоятельного контроля.....	165
Раздел 7. Объемные наноматериалы.....	166
7.1. Общая характеристика методов получения.....	167
7.2. Технологии порошковой металлургии.....	168
7.2.1. Особенности компактирования нанопорошков.....	168
7.2.2. Группы наноматериалов, получаемых порошковой металлургией.....	170
7.3. Объемные наноматериалы, полученные интенсивной пластической деформацией.....	172
7.3.1. Основные методы ИПД.....	173
7.3.2. Особенности механических свойств наноматериалов, полученных интенсивной пластической деформацией.....	176
7.3.3. Области применения наноматериалов, полученных методами ИПД.....	178
7.4. Контролируемая кристаллизация из аморфного состояния.....	179
7.5. Технологии осаждения наноструктурированных слоев на подложку.....	181
7.5.1. Основные методы формирования наноструктурных покрытий на рабочих поверхностях.....	181
7.5.2. Методы физического осаждения из паровой фазы (<i>PVD</i>).....	184
7.5.3. Многослойные наноструктурные покрытия.....	188
7.6. Выводы.....	189
7.7. Вопросы для самостоятельного контроля.....	191
Раздел 8. Основные области применения наноматериалов и нанотехнологий.....	192

8.1. Конструкционные и функциональные наноструктурные материалы.....	192
8.1.1. Наноструктурные конструкционные материалы.....	193
8.1.2. Наноккомпозиты.....	195
8.1.3. Инструментальные наноматериалы	195
8.1.4. Наноструктурные покрытия.....	197
8.1.5. Наноструктурная керамика.....	198
8.1.6. Нанопористые материалы.....	201
8.1.7. Магнитные наноматериалы.....	202
8.1.8. «Интеллектуальные» материалы.....	206
8.2. Микроэлектроника.....	208
8.3. Фотоника.....	214
8.4. МЭМС и НЭМС – технологии.....	216
8.5. Биотехнология и медицина	220
8.6. Нанотехнологии в машиностроении.....	224
8.7. Нанотехнологии в энергетике.....	225
8.8. Применение нанотехнологий в строительстве.....	227
8.9. Применение нанотехнологий в сельском хозяйстве.....	231
8.10. Нанотехнологии в системах безопасности и в военной области	232
8.11. Нанотехнологии и экология.....	236
8.12. Выводы.....	240
8.13. Вопросы для самостоятельного контроля.....	243

Раздел 9. Потенциал и перспективы развития нанонауки

и нанотехники.....	245
9.1. Синергетический эффект нанотехнологий.....	245
9.2. Потенциал и перспективы развития нанотехнологий.....	246
9.3. Социальные последствия нанотехнологий.....	251
9.4. Выводы.....	255
9.5. Вопросы для самостоятельного контроля.....	255

Раздел 10. Вклад НТУ «ХПИ» в развитие нанотехнологий.....

10.1. Государственная целевая научно-техническая программа исследований области нанотехнологий и ее задачи.....	256
10.2. Нанотехнологические разработки в НТУ «ХПИ».....	257

Список литературы.....

1. СТАНОВЛЕНИЕ И РАЗВИТИЕ НАНОТЕХНОЛОГИИ КАК МЕЖДИСЦИПЛИНАРНОЙ ОБЛАСТИ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

1.1. Основные понятия и определения

Как и любая область знаний, нанонаука имеет свою специфическую систему терминов.

Терминология нанонауки еще проходит стадию формирования.

Более того, в связи с бурным и стремительным развитием нанотехнологий в настоящее время, открытием новых неожиданных явлений и перспектив применения многие, казалось бы, устоявшиеся на данный момент определения нельзя считать исчерпывающими. Перечень терминов с приставкой «нано-» постоянно дополняется и расширяется.

Во многих странах ведется разработка стандартов, касающихся нанотехнологий. Например, в Международной организации по стандартизации (ISO), объединяющей 157 национальных организаций, в 2005 г. был создан Технический комитет по разработке стандартов для нанотехнологий (ISO/TC 229), в том числе в области терминологии.

Рассмотрим некоторые основные понятия.

Нано- десятичная приставка (в переводе с греческого *nanos* – «карлик»), означающая одну миллиардную часть какой-либо величины.

Наномасштаб подразумевает порядок размеров между 1 и 100 нанометрами ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м} = 10^{-6} \text{ мм} = 10^{-3} \text{ мкм}$). На рис. 1.1 приведены размеры некоторых естественных и искусственных созданий природы в диапазоне размеров от 10 м до 1 А°.

Нанотехнология – междисциплинарная область науки, в которой изучаются закономерности физико-химических процессов в пространственных областях нанометровых размеров с целью управления отдельными атомами, молекулами, молекулярными системами при создании новых молекул, наноструктур, наноустройств и материалов со специальными физическими, химическими и биологическими свойствами.

Нанотехнология – это также совокупность методов и приемов, обеспечивающих возможность контролируемым образом создавать и модифицировать объекты, включающие компоненты с размерами менее 100 нм, имеющие принципиально новые свойства и позволяющие осуществлять их интеграцию в полноценно функционирующие системы большего масштаба.

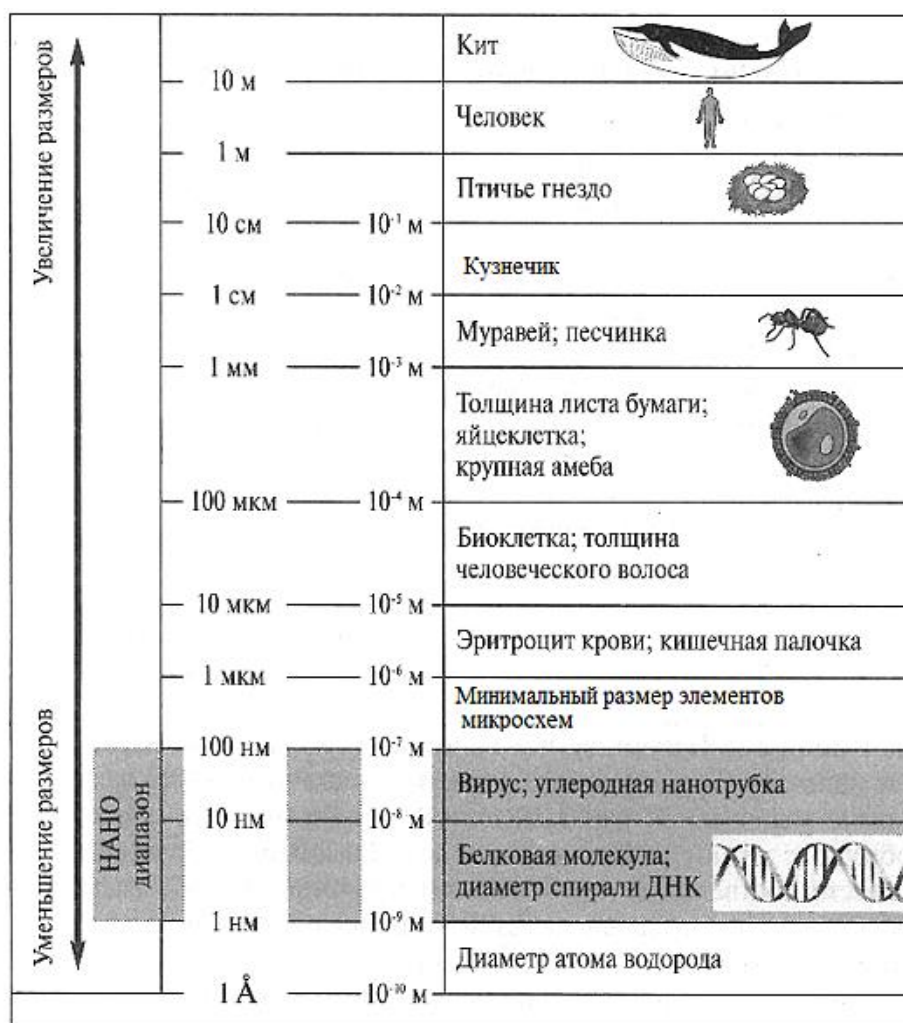


Рисунок 1.1 - Место наноразмерных объектов в окружающем мире

Наноматериалы – это материалы, содержащие структурные элементы (кристаллиты, волокна, слои, поры), геометрические размеры которых хотя бы в одном направлении не превышают нанотехнологической границы – 100 нм (от 1 до 100 нм), обладающие качественно иными по сравнению с традиционными материалами физическими, химическими, механическими и биологическими свойствами, функциональными и эксплуатационными характеристиками.

Верхняя граница диапазона обусловлена тем, что существенные изменения свойств материалов начинаются при размерах структурных элементов менее 100 нм. Нижняя граница диапазона обусловлена критическим размером нанокристаллического материала как структурного элемента, имеющего упорядоченное строение, т.е. кристаллическую решетку (например, для железа этот предел составляет 0,5 нм).

Термин «наноматериалы» является объединяющим и включает в себя большую группу различных материалов – нанокристаллических, нанофазных, нанокомпозитных, нанопористых, а также нанокластеры, наночастицы, нанопорошки, нанопокрывтия, фуллерены, нанотрубки и т.д.

Нанокристаллические (наноструктурные, наноструктурированные, нанофазные) материалы – материалы, у которых размер отдельных кристаллитов или фаз, составляющих структурную основу, не превышает 100 нм хотя бы в одном измерении.

Объемные (массивные, компактные) наноматериалы – наноматериалы, состоящие из большого числа наноразмерных элементов (кристаллитов), т.е. поликристаллические материалы с размером зерна 1...100 нм.

Консолидированные наноматериалы – компактные наноматериалы, пленки и покрытия из металлов, сплавов и соединений, получаемые методами порошковой технологии, интенсивной пластической деформации, контролируемой кристаллизации из аморфного состояния и разнообразными приемами нанесения пленок и покрытий.

Нанокластеры (атомные кластеры, наночастицы, атомные частицы) – низкоразмерные структуры, имеющие характеристические размеры менее 100 нм (1...100 нм), состоящие из десятков, сотен или тысяч атомов.

Фуллерены – особый вид нанокластерных структур; стабильные замкнутые сферические и сфероидальные многоатомные молекулы, поверхность которых образована правильными многогранниками из атомов углерода (или другого элемента), проявляющие истинно наноразмерные эффекты.

Нанотрубки – нитевидные наночастицы из атомов углерода или других элементов диаметром не более 100 нм, содержащие протяженную внутреннюю полость.

Нановолокна – нитевидные частицы диаметром не более 100 нм, не имеющие внутренней полости.

Квантовые точки, проволоки, ямы – искусственно созданные кластерные наноструктуры с размерным квантованием движения носителей заряда в трех, двух и одном направлениях соответственно.

Нанопорошки (ультрадисперсные порошки) – порошки с размером частиц менее 100 нм.

Наноструктурные (нанопокрывтия) покрытия – покрытия нанометровой толщины (нанослойные покрытия); покрытия с нанометровым размером кристаллитов (нанокристаллические покрытия).

Нанокompозиты – композиционные материалы с металлической, полимерной, керамической матрицей и наполнителем в виде наночастиц, нановолокон, нанослоев, а также композиционные материалы со сложным использованием нанокomпонентов.

Нанонаука – система знаний, основанная на описании, объяснении и прогнозировании свойств материальных объектов с нанометровыми характеристическими размерами или систем более высокого метрического уровня, упорядоченных или самоупорядоченных на основе наноразмерных элементов.

Нанопроизводство – производство или подготовка наноструктур.

Наносистема – материальный объект в виде упорядоченных или самоупорядоченных, связанных между собой элементов с нанометровыми размерами, кооперация которых обеспечивает возникновение у объекта качественно новых свойств, связанных с проявлением наномасштабных факторов.

Индустрия наносистем – интегрированный комплекс, включающий следующие элементы: оборудование, материалы, программные средства, систему знаний, технологическую, метрологическую, информационную, организационно-экономическую культуру и кадровый потенциал, обеспечивающие производство наукоемкой продукции, основанной на использовании новых нетрадиционных свойств материалов и систем при переходе к наномасштабам, табл.1.1. Индустрия наносистем может быть отнесена к высокотехнологичным направлениям с высокой добавленной стоимостью, которые опираются в значительной степени на инвестиции в «человеческий капитал».

Нанообъект – физический объект исследований (и разработок), размеры которого принято измерять в нанометрах.

Наномеханика – наука о кинетике нанообъектов, в которой решаются задачи перемещения и транспортировки атомов и молекул; управления атомами, молекулами и их системами; создания новых молекул, наноструктур, наноустройств; бездефектных материалов и материалов с принципиально новым уровнем физико-механических, химических и биологических свойств.

Нанотехника – машины, механизмы, приборы, устройства, материалы, созданные с использованием новых свойств и функциональных возможностей систем при переходе к наномасштабам и обладающие ранее

недостижимыми массогабаритными и энергетическими показателями, технико-экономическими параметрами и функциональными возможностями.

Таблица 1.1 – Характеристика индустрии наносистем

Направления развития	Функциональные особенности
<p>Наноматериалы</p> <ul style="list-style-type: none"> - «0»-мерные: атомные кластеры и частицы, фуллерены, нанопорошки, квантовые точки; - «1»-мерные: нанотрубки, нановолокна, квантовые проволоки; - «2»-мерные: нанослойные покрытия, квантовые ямы; - «3»-мерные: нанокристаллические покрытия, объемные материалы с размером зерна нанометрового диапазона, нанокомпозиты 	<ul style="list-style-type: none"> - легкость - прочность - стойкость - эластичность - биосовместимость - селективность - память - энергоемкость
<p>Нанотехнология</p> <ul style="list-style-type: none"> - Атомно-молекулярная сборка и самосборка - Атомно-молекулярное наслаивание - Атомно-молекулярное модифицирование и удаление - Атомно-молекулярная селекция - Неравновесный синтез 	<ul style="list-style-type: none"> - наноточность - нанолокализация - наноизбирательность - нанокатализ - самоформирование - самоорганизация
<p>Нанодиагностика</p> <ul style="list-style-type: none"> - Электронная микроскопия - Сканирующая зондовая микроскопия - Спектроскопия - Нейтронография - Хроматография - Нанотестирование 	<ul style="list-style-type: none"> - наноточность - наночувствительность - нанокolicество
<p>Наносистемотехника</p> <ul style="list-style-type: none"> - Кооперативность - Избирательность - Полиморфизм - Распределенность - Интеграция синтеза и функционирования 	<ul style="list-style-type: none"> - наномасштабирование - квантовые размерные эффекты - синергетические эффекты - «гигантские» эффекты - неравновесные процессы

Нанодиагностика – совокупность методов исследования структурных, физико-химических, механических, биологических и других характеристик наноматериалов и наносистем, измерение метрических параметров с наноточностью.

Нанометрология – наука об измерениях, методах и средствах обеспечения их единства и способах достижения требуемой точности в нанометровом диапазоне.

1.2. Нанозффекты и нанообъекты в природе. «Интуитивные» нанотехнологии

Нанотехнологии, безусловно, сегодня являются «передовой линией» развития цивилизации, ключевым понятием начала XXI века, символом новой, третьей, научно-технической (*наноиндустриальной*) *революции*, результаты которой обещают в будущем преобразить окружающий мир.

Вместе с тем *структуры и устройства нанометровых размеров существуют с незапамятных времен – в живой и неживой природе*. Есть много примеров того, как человек только начинает открывать для себя явления и свойства наномира, которые природа давно освоила.

Например, фуллерены обнаружены в небольших количествах в природных минералах (шунгитовые породы, сформировавшиеся около 2-х миллиардов лет назад), метеоритах и межзвездных газах. Предполагается, что газонаполненные фуллерены сыграли определенную роль в эволюции атмосферы Земли.

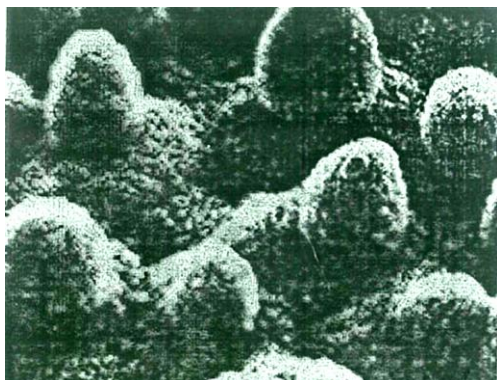
Биологические наноструктуры, которые были созданы в процессе природной эволюции, являются сегодня прототипом для создания искусственных наносистем.

Клетки живых организмов растут и делятся благодаря тому, что в них непрерывно идут взаимосвязанные процессы в наномасштабе. Если эти процессы останавливаются, клетки перестают быть живыми. Кстати, по одной из гипотез жизнь на Земле зародилась миллиарды лет назад в первичной субстанции из нанообъектов – липосом. Сегодня липосомы широко используют в нанотехнологиях.

Растение лотос замечательно тем, что его листья всегда остаются чистыми, в некоторых странах Востока это растение считают символом чистоты. Листья лотоса имеют уникальное строение поверхности, содержащей многочисленные нановолоски в виде острых пиков, рис.1.2, а, которые обеспечивают супергидрофобные свойства. Именно этой структурой объясняется самоочистка листа и его водоотталкивающая способность. Капли воды скатываются с листьев лотоса, увлекая за собой инородные частицы. Это свойство получило название «эффект лотоса».

Данный эффект наблюдается и у других растений (листья капусты, камыша, водосбора, тюльпана), а также у животных (крылья стрекоз и бабочек). Они наделены природным свойством защиты от различных загряз-

нений, в большей степени неорганического (пыль, сажа), а также биологического (споры грибков, микробы, водоросли и т.д.) происхождения.



а



б

Рисунок 1.2 – Наноструктуры в живой природе:

а – листья лотоса под микроскопом; *б* – лапа геккона

Так как лотос-эффект основан исключительно на физико-химических явлениях и свойствах и не привязан только к живой системе, подобные поверхности могут быть технически воспроизведены.

Сейчас нанотехнологи стремятся использовать этот эффект в разработках самоочищающихся стекол (для строений, автомобилей), тканей, супергидрофобных (ненамокаемых) покрытий.

В природе для создания композитных структур, оптимизирующих механические свойства защитных и структурных компонентов позвоночных и беспозвоночных животных (костей, панцирей, раковин), используется нанокombинация жестких и подвижных материалов. Такие нанотехнологии, реализованные природой, существуют миллионы лет (перламутр, опал, яичная скорлупа, зубная эмаль и т.д.).

Так, моллюски, относимые к типу беспозвоночных животных, способны выращивать высокопрочные раковины на основе наночастиц мела, склеенных особой природной смесью белков с углеводами. При этом наноструктурированные «кирпичики» блокируют развитие трещин, появляющихся на внешней стороне.

Высокие механические свойства перламутра, представляющего собой внутреннее покрытие морских раковин, объясняется особой структурой, где жесткие неорганические фазы арагонита (форма CaCO_3) сочетаются с подвижными органическими протеинами.

Совершенство и уникальность подобных природных наноструктур побуждают ученых на создание искусственных материалов с аналогичными свойствами.

Ящерица геккон перемещается, не догадываясь, что ей помогают законы наномира. На лапах ящерицы находится до миллиарда тончайших нановолосков особой формы, рис. 1.2, б, которые, соприкасаясь с поверхностью, притягиваются к ней за счет Ван-дер-Ваальсовых сил, действующих между молекулами (подобно «наноклею»). Эти крошечные силы в сумме удерживают вес геккона. Нанотехнологи уже создали экспериментальные аналоги таких «нанолипучек» на основе углеродных нанотрубок, которые можно будет использовать в разных областях деятельности (от высотных строительных работ, альпинизма до космических полетов); появился новый термин – «геккон-подобные материалы». Этот же принцип положен в основу атомных силовых микроскопов, о которых будет идти речь в п. 2.4.2.

Недавние открытия показали, что ключ к химическим сенсорам следующего поколения содержится в строении бабочек, поскольку наноструктуры в чешуйках их крыльев имеют свойство точнейшего восприятия различных химических веществ, рис. 1.3.

Исследовательская группа компании *General Electric – GE Global Research* работает над проблемой искусственного воссоздания этих чувствительных наноструктур.

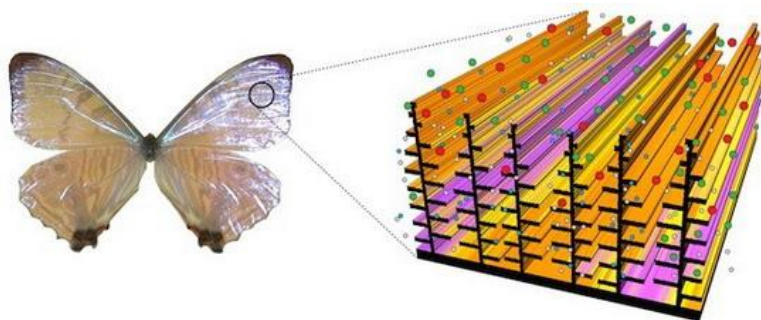


Рисунок 1.3 – Проект создания высокочувствительных химических сенсоров по аналогии со структурой крыльев бабочки

В дальнейшем это откроет путь к использованию подобных сенсоров в различных областях, например, в определении уровня загрязнений воздуха на производственных предприятиях, степени чистоты пищи и напитков, контроле заживления ран и анализе дыхания на предмет обнаружения болезней.

Примером естественного «интеллектуального» материала, способного работать на атомном и молекулярном уровне, является такой биологический объект, как человеческая кожа, способная самовосстанавливаться после порезов, травм, ранений.

Неосознанно элементы нанотехнологий используются человеком с давних времен, задолго до наступления эры нанотехнологий, т.е. можно говорить об «*интуитивной*» **нанотехнологии**, которая насчитывает уже сотни и даже тысячи лет.

Более 6 тыс. лет до н. э. на Ближнем Востоке разработали технологию изготовления искусственной бирюзы путем последовательного нанесения очень большого числа тонких пленок (сегодня мы их называем нанослойными) сложного состава с отжигом в закрытой камере при определенных для каждого этапа условиях. Эта искусственная бирюза практически бездефектна, отличить ее от природной можно только с помощью современной аналитики.

В Месопотамии 4 тыс. лет до н.э. умели изготавливать гальванические элементы и с их помощью путем электрохимического наращивания получать золотое покрытие на медных изделиях.

Исследованиями подтверждено, что нанотехнологические принципы использовали еще за 300 лет до н.э. древние индийские мастера, изготавливавшие клинки из особой булатной стали (*wootz steel*) с большими присадками углерода (до 1,5 %), поверхность которых, как выяснили позже с помощью электронного микроскопа, содержит углеродные нанотрубки и нановолокна из цементита (карбида железа).

Древние карфагеняне и финикийцы умели варить стекла, в состав которых входили наночастицы металлов, что придавало стеклам уникальные оптические свойства – они меняли цвет в зависимости от освещения. В состав витражных стекол, украшавших средневековые соборы, в качестве компонента также входили наночастицы металлов и оксидов, что определяло их уникальные оптические свойства.

Римские стеклодувы (IV в. н.э.) в состав исходной массы стекла добавляли наночастицы серебра и золота, что изменяло цвет изделий при освещении (знаменитые рубиновые кубки), т.е. использовались необычные оптические свойства наночастиц благородных металлов, зависящие от их размера.

Более тысячи лет назад индейцы майя в совершенстве владели техникой литографии – они наносили на раковины тонкие рисунки из

смолы или асфальта, травили их соком кактуса, получая рельефное изображение, используемое ими для специфических нужд и забав.

К нанотехнологиям в строительном материаловедении можно отнести использование опыта древних римлян в применении вулканического пепла для повышения водостойкости известковых материалов.

Другими примерами давнего применения нанотехнологий могут быть бродильные процессы и использование эффективных биологических катализаторов – ферментов, ускоряющих процессы при изготовлении многих пищевых продуктов – хлеба, кисломолочных продуктов, сыра, вина; получение фотографических изображений, катализ в химическом производстве.

Древнейшей областью применения нанотехнологий являются также медицина и косметология.

Однако «интуитивная» технология, развивавшаяся стихийно, безусловно, не может быть надежной основой в будущем без понимания природы и сути используемых объектов и процессов. Поэтому фундаментальные исследования, направленные на изучение явлений, происходящих в нанодиапазоне, на создание новых объектов и принципиально новых технологических процессов, имеют первостепенное значение.

Нанотехнологии смогут не только заменить некоторые морально устаревшие и малоэффективные технологии, но, самое главное, совершить рывок в различных областях деятельности, получить результаты, недостижимые традиционными технологическими методами и приемами.

1.3. Хронология развития нанонауки, нанотехнологии, нанопроизводства

Предыстория современных нанотехнологий связана с многовековыми исследовательскими усилиями ученых многих стран мира и имеет свой длинный исторический «шлейф». Рассмотрим наиболее значимые этапы.

♦ «Отцом» нанотехнологии можно считать греческого философа Демокрита, который примерно в *400 г. до н.э.* впервые использовал слово «*атом*» для описания самой малой частицы вещества.

♦ *1661 г.* Ирландский физик и химик Р. Бойль, один из учредителей Лондонского Королевского Общества, в труде «Химик-скептик» указал на потенциальную важность *мельчайших частиц – кластеров* («корпускул»). Критикуя воззрение Аристотеля о материи, состоящей из четырех перво-

основ (земли, огня, воды и воздуха), автор предположил, что все материальные объекты состоят из сверхмалых корпускул, которые достаточно устойчивы и в разных сочетаниях образуют различные вещества и предметы. Впоследствии идеи Демокрита и Бойля были приняты научным сообществом.

♦ **1857 г.** Английский физик М. Фарадей, основоположник учения об электромагнитном поле, впервые получил устойчивые *коллоидные растворы* золота (жидкие системы с мельчайшими частицами дисперсной фазы, свободно и независимо друг от друга перемещающимися в процессе броуновского движения). Впоследствии коллоидные растворы стали широко использоваться для формирования наносистем.

♦ **1861 г.** Английский химик Т. Грэм ввел *деление веществ по степени дисперсности структуры* на коллоидные (*аморфные*) и кристаллоидные (*кристаллические*).

♦ Примером первого использования нанотехнологий можно считать изобретение в **1883 г.** американским изобретателем Д. Истменом, основателем известной компании *Kodak*, рулонной фотопленки, представляющей собой нанесенную на прозрачную эластичную основу (например, из ацетата целлюлозы) эмульсию галогенида серебра, разлагающегося под действием света с образованием *наночастиц чистого серебра*, которые и являются пикселями изображения.

♦ **1900 г.** Немецкий физик М. Планк ввел понятие *кванта действия* (постоянная Планка) – исходного пункта для квантовой теории, положения которой существенны при описании поведения наносистем.

♦ **1905 г.** Первым ученым, использовавшим *измерения в нанометрах*, принято считать известного физика Альберта Эйнштейна, который теоретически доказал, что размер молекулы сахара равен одному нанометру (10^{-9} м).

♦ **1924 г.** Французский физик *Луи де Бройль* выдвинул идею о волновых свойствах материи, положив тем самым начало *квантовой механике*, изучающей движение микрочастиц. Законы квантовой механики особенно актуальны при создании наноразмерных структур.

♦ **1931 г.** Немецкие физики М. Кнолл и Э. Руска создали электронный просвечивающий микроскоп, ставший прообразом нового поколения устройств, которые позволили заглянуть в мир нанообъектов.

♦ **1939 г.** Компания *Siemens* выпустила первый промышленный электронный микроскоп с разрешающей способностью ~ 10 нм.

♦ **1959 г.** Американский физик, Нобелевский лауреат Р. Фейнман в знаменитой лекции в Калифорнийском технологическом институте, известной под названием «Там, внизу, еще много места» («*There's Plenty of Room at the Bottom*»), высказал идеи управления строением вещества на атомарном уровне: «Научившись регулировать и контролировать структуры на атомном уровне, мы получим материалы с совершенно неожиданными свойствами и обнаружим совершенно необычные эффекты... Развитие техники манипуляции на атомарном уровне позволит решить многие проблемы». Эта лекция стала в определенном смысле стартовой площадкой для наноисследований. Многие идеи-предвидения, высказанные Р. Фейнманом, казавшиеся фантастическими (о гравировании линий шириной в несколько атомов посредством электронного пучка, о манипулировании отдельными атомами для создания новых малых структур, о создании электрических цепей нанометровых масштабов, о применении наноструктур в биологических системах), сегодня уже реализованы.

♦ **1966 г.** Американский физик Р. Янг, работавший в Национальном бюро стандартов, изобрел *пьезодвигатель*, применяемый сегодня в сканирующих зондовых микроскопах для точного позиционирования наноинструмента.

♦ **1968 г.** Сотрудники научного подразделения американской компании *Bell* А.Чо и Д. Артур разработали теоретические основы *нанообработки поверхности*.

♦ **1971 г.** Компаниями *Bell* и *IBM* получены первые полупроводниковые пленки одноатомной толщины – *квантовые ямы*, что послужило началом эпохи «практических» нанотехнологий.

Р. Янг выдвинул идею прибора *Topografiner*, послужившего *прообразом зондового микроскопа*.

♦ **1974 г.** Впервые термин «нанотехнология» предложен японским физиком Н. Танигучи в докладе «Об основных принципах нанотехнологии» («*On the Basic Concept of Nanotechnology*») на международной конференции задолго до начала масштабных работ в этой области. Этот термин был использован для описания сверхтонкой обработки материалов с нанометровой точностью. Термином «нанотехника» было предложено называть механизмы размером менее одного микрометра.

♦ **1981 г.** Немецкие физики Г. Биннинг и Г. Рорер, сотрудники компании *IBM* (*International Business Machines Corporation*), создали *сканирующий туннельный микроскоп* (Нобелевская премия 1986 г.) – первый

прибор, позволяющий не только получать трехмерное изображение структуры из электропроводного материала с разрешением порядка размеров отдельных атомов, но и осуществлять воздействие на вещество на атомарном уровне, т.е. манипулировать атомами, а, следовательно, непосредственно собирать из них любое вещество.

♦ **1985 г.** Коллектив ученых в составе Г. Крото (Англия), Р. Керла, Р. Смолли (США) открыл *новую аллотропную форму существования углерода в природе – фуллерен* и исследовал его свойства (Нобелевская премия 1996 г.). Возможность существования сферических высокосимметричных молекул углерода была предсказана в 1970 г. японскими учеными Э. Осавой и З. Июшидой. В 1973 г. российские ученые Д. А. Бочвар и Е. Г. Гальперн теоретическими квантовохимическими расчетами доказали стабильность таких молекул.

♦ **1986 г.** Создан *сканирующий атомно-силовой микроскоп* (авторы – Г. Биннинг, К. Куатт, К. Гербер, сотрудники *IBM*, Нобелевская премия 1992 г.), позволивший, в отличие от сканирующего туннельного микроскопа, изучать атомарную структуру не только проводящих, но и любых материалов, в том числе органических молекул, биологических объектов и т.д.

Нанотехнологии стали известны широкой публике. *Базовая системная концепция*, осмыслившая предыдущие достижения, прозвучала в книге американского футуролога, сотрудника лаборатории искусственного интеллекта Массачусетского технологического института Э. Дрекслера «Двигатели созидания: наступающая эра нанотехнологии» («*Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*»). Автор предсказал активное развитие и практическое применение нанотехнологий. Этот прогноз, рассчитанный на многие десятилетия, оправдывается шаг за шагом с существенным опережением по времени.

♦ **1987 г.** Первый одноэлектронный транзистор создан американскими физиками Т. Футоном и Г. Доланом (компания *Bell Labs*).

Французский физик Ж.М. Лен ввел в обиход понятия «самоорганизация» и «самосборка», ставшие ключевыми при конструировании нанообъектов.

♦ **1988-1989 гг.** Двумя независимыми группами ученых под руководством А. Фера и П. Грюнберга открыто явление *гигантского магнитного сопротивления (GMR)* – квантовомеханического эффекта, наблюдаемого в тонких пленках из чередующихся ферромагнитных и немагнитных слоев, проявляющегося в существенном уменьшении электрического сопротив-

ления в присутствии внешнего магнитного поля. Использование данного эффекта позволяет производить запись данных на жестких дисках с атомарной плотностью информации (Нобелевская премия 2007 г.).

♦ **1989 г.** Продемонстрировано *первое практическое достижение нанотехнологии*: с помощью сканирующего туннельного микроскопа, произведенного фирмой *IBM*, американские исследователи Д. Эйглер, Э. Швейцер выложили три буквы логотипа компании («*IBM*») из 35 атомов ксенона путем их последовательного перемещения на поверхности монокристалла никеля.

♦ **1990 г.** Коллектив ученых во главе с В. Кретчмером (Германия) и Д. Хаффманом (США) создал эффективную *технология синтеза фуллеренов*, что способствовало интенсивному изучению их свойств, определению перспективных областей их применения.

♦ **1991 г.** Японским физиком С. Ииджима открыта новая форма углеродных кластеров – *углеродные нанотрубки*, которые проявляют целый спектр уникальных свойств и являются основой для революционных преобразований в материаловедении и электронике.

В Японии начала реализовываться государственная программа по развитию техники манипулирования атомами и молекулами – проект «Атомная технология» («*Atomic Technology*”).

♦ **1993 г.** В США организована *первая нанотехнологическая лаборатория*.

♦ **1994 г.** Впервые продемонстрирован *лазер на основе самоорганизованных квантовых точек* (Д. Бимберг, Германия).

♦ **1998 г.** Голландский физик С. Деккер создал *первый нанотранзистор на основе нанотрубок*.

В Японии запущена *программа «Astroboy»* по развитию наноэлектроники, способной работать в условиях космоса.

♦ **1999 г.** Американские ученые М. Рид и Д. Тур разработали *единые принципы манипуляции как одной молекулой, так и их цепочкой*.

Элементная база микроэлектроники преодолела рубеж 100 нм.

♦ **2000 г.** В США приступили к реализации *широкомасштабной программы исследований в области нанотехнологий*, названной Национальной нанотехнологической инициативой (*NNI*).

Немецкий физик Р. Магерле предложил *технология нанотомографии* – создания трехмерной картины внутреннего строения вещества с разрешением 100 нм. Проект финансировала компания *Volkswagen*.

♦ **2002 г.** Сотрудники исследовательского центра компании *Hewlett Packard* (США) Ф. Кьюкес и С. Уильямс запатентовали технологию создания микросхем на основе пересекающихся нанопроводов со сложной логикой, реализованной на молекулярном уровне.

С. Деккер соединил углеродную нанотрубку с ДНК, получив единый наномеханизм.

♦ **2004 г.** В Манчестерском университете (Великобритания) создан графен – материал со структурой графита толщиной в один атом, перспективный заменитель кремния в интегральных микросхемах (за создание графена ученым А. Гейму и К. Новоселову в 2010 г. присуждена Нобелевская премия).

♦ **2005 г.** Компания *Altair Nanotechnologies* (США) объявила о создании nanoаккумулятора.

♦ **2006 г.** Исследователи из Северо-Западного университета США разработали первый «печатный станок» для наноструктур – установку, позволяющую производить в наноразмерном диапазоне одновременно более 50 тысяч наноструктур с атомарной точностью и одинаковым молекулярным шаблоном на поверхности, что является фундаментом для будущего массового производства наносистем.

Американским ученым из *IBM* удалось впервые в мире создать полнофункциональную интегральную микросхему на основе углеродной нанотрубки.

Д. Тур из университета Райса (США) создал первую движущуюся наносистему – молекулярную машину размером ~ 4 нм.

Группа ученых из Портсмутского университета (Великобритания) разработала первый электронный бионанотехнологический переключатель на основе ДНК, который является перспективной основой для связи между «миром» живых организмов и «миром» компьютеров.

Ученые из Калифорнийского технологического института (США) разработали первый портативный биосенсор-анализатор крови (портативную лабораторию, «*lab-on-chip*»).

♦ **2007 г.** Компания *Intel* (США) начала выпускать процессоры, содержащие наименьший структурный элемент размером ~ 45 нм.

Сотрудниками Технологического института (штат Джорджия, США) разработана технология сканирующей литографии с разрешением 12 нм.

Приведенные и другие исследования, открытия, изобретения дали мощный толчок применению нанотехнологических методов в промышленности. Началось бурное развитие прикладной нанотехнологии.

Появились первые коммерческие наноматериалы – нанопорошки, нанопокрyтия, объемные наноматериалы, нанохимические и нанобиологические препараты; созданы первые электронные устройства, сенсоры различного назначения на базе нанотехнологий; разработаны многочисленные методы получения наноматериалов.

Многие страны мира активно включились в исследования по проблемам нанотехнологий на уровне правительств и глав государств, оценив перспективы в будущем. В ведущих университетах и институтах мира (США, Германия, Япония, Россия, Англия, Франция, Италия, Швейцария, Китай, Израиль и т.д.) созданы лаборатории и отделы наноструктур, которые возглавили известные ученые.

Нанотехнологии уже используются в наиболее значимых областях человеческой деятельности – радиоэлектронике, информационной сфере, энергетике, транспорте, биотехнологии, медицине, оборонной промышленности.

Сегодня в nanoисследованиях задействовано более 50-ти стран мира. За уникальные результаты исследований в этой области присуждено 8 Нобелевских премий.

1.4. Междисциплинарный характер нанотехнологий

На рис. 1.4 представлена схема, отражающая фундаментальные основы нанонауки, составляющие ее направления, контуры технологического пространства и областей применения наноматериалов, нанотехники, нанотехнологий.

Изучение наноструктур, наноматериалов, нанообъектов базируется на ряде фундаментальных и прикладных наук, а также на исследовательских методиках, см. рис. 1.4.

Нанонаука как единое целое развивается на стыке целого ряда считавшихся ранее независимыми наук и технологий.

В этой области науки происходит слияние теоретического, методического и экспериментального материала, накопленного в области физики, химии, биологии, механики, информационных технологий.

Таким образом, ***наноиндустрия является междисциплинарной (мультidisциплинарной) областью***, которая требует применения разнообразных подходов и методик, объединения усилий и кооперации ученых, работающих в

разных сферах деятельности, их взаимопонимания, в том числе формирования единой терминологии, см. п. 1.1.

Междисциплинарность нанотехнологий проявляется также в том, что она имеет многочисленные области разветвления в плане применения полученных результатов, причем речь идет не только о науках, но и связанных с ними целых отраслях производства и бизнеса, см. рис. 1.4.

Интерес к нанотехнологии вообще и к исследованию наноструктур в частности обусловлен следующими обстоятельствами:

- ◆ методы нанотехнологии позволяют получить принципиально новые устройства и материалы с характеристиками, значительно превышающими их современный уровень;
- ◆ нанотехнология является весьма широкой междисциплинарной областью деятельности ученых, инженеров, предпринимателей;
- ◆ решение проблем нанотехнологии, в том числе исследовательских, выявило множество пробелов как в фундаментальных, так и в технологических знаниях;
- ◆ нанотехнологии «ломают» многие привычные представления и расширяют границы мировосприятия;
- ◆ благодаря нанотехнологиям может быть осуществлен существенный прогресс во многих отраслях и областях деятельности.

Все перечисленные факторы способствуют концентрации особого внимания научно-инженерного сообщества на развитие нанотехнологий, которые могут создать принципиально новую техническую и технологическую базу цивилизации.

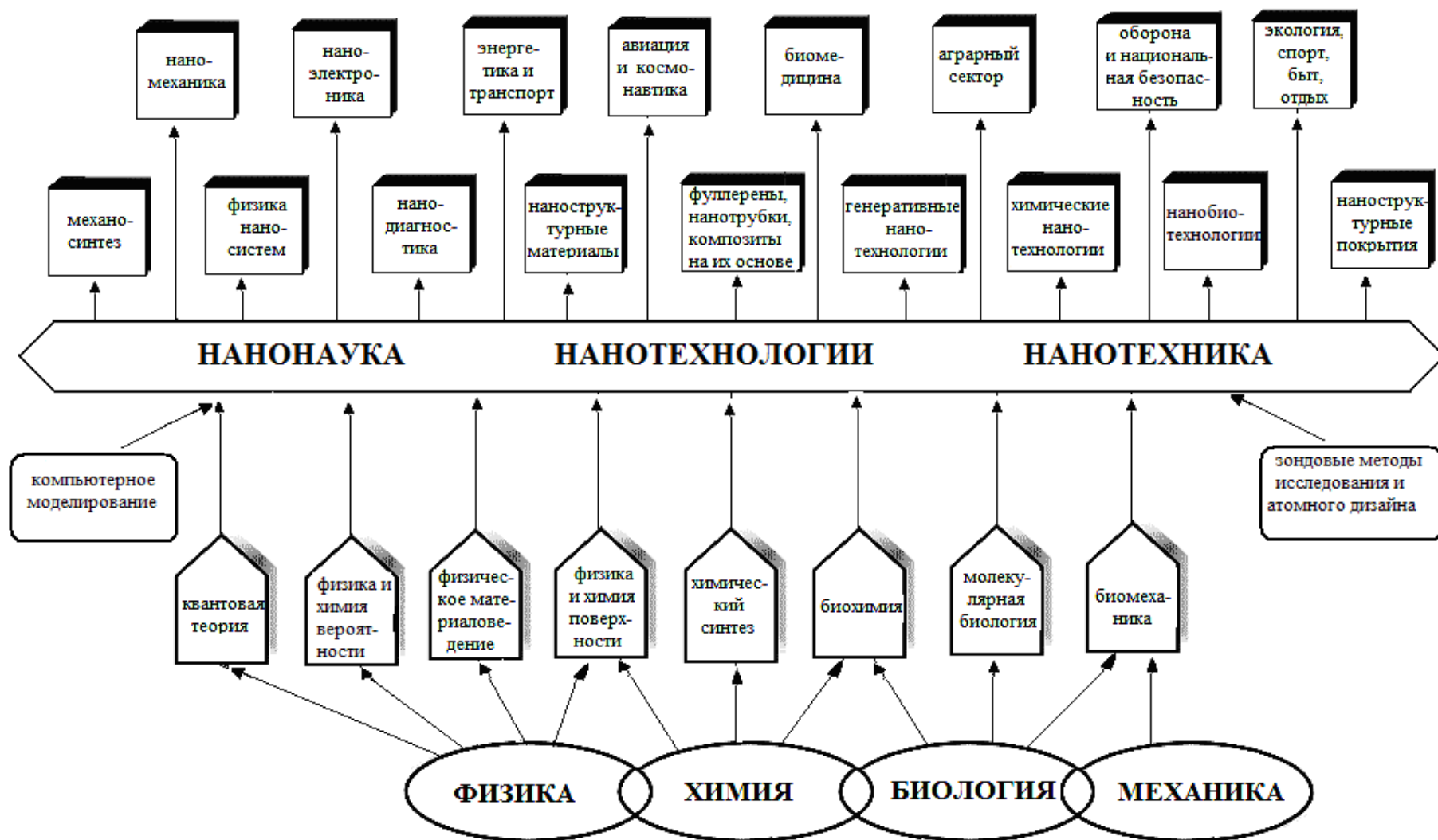


Рисунок 1.4 – Основы, объекты и области применения нанонауки, нанотехнологий и нанотехники

1.5. Выводы

1. Нанонаука имеет специфическую терминологическую систему, формирование которой продолжается.

Объединяющим началом понятий и терминов в данной области является то, что приставка «нано-» есть особое обобщенное отражение объектов исследования, прогнозируемых явлений, эффектов и способов их описания, связанных с характерной протяженностью базового структурного элемента.

2. Структуры и устройства нанометровых размеров в живой и неживой природе имеют давнюю историю существования и являются прообразом искусственно создаваемых наноустройств и наноматериалов.

3. «Интуитивная» нанотехнология, основанная на неосознанном использовании нанотехнологических элементов, использовалась человеком задолго до наступления эры нанотехнологий в различных областях деятельности – в строительстве, архитектуре, в оружейном ремесле, в создании изделий из стекла, в производстве продуктов питания, в косметологии, медицине и т.д.

4. Предыстория современных нанотехнологий связана с многовековыми исследовательскими усилиями ученых многих стран мира.

5. Во второй половине XX в. были сделаны наиболее значимые открытия, связанные с созданием высокоразрешающей инструментальной техники (сканирующих зондовых микроскопов), открытием новых форм существования углерода, обладающих ярко выраженными «наносвойствами», обнаружением ряда «аномальных» свойств наноструктур и наноустройств, что послужило началом крупномасштабных исследований в области нанотехнологий.

6. В конце XX в. – начале XXI в. начинает развиваться прикладная нанотехнология, формируется рынок нанотехнологических продуктов и товаров.

7. Нанотехнологии являются междисциплинарным направлением, объединяющим началом многих наук – физики, химии, биологии, механики, информатики.

8. Применение нанотехнологий может привести к кардинальным изменениям во многих отраслях промышленности и сферах человеческой деятельности.

1.6. Вопросы для самостоятельного контроля

1. Какие размеры включает наномасштаб и какими факторами ограничен его диапазон?
2. Назовите основные известные Вам термины в области нанонауки и дайте их краткую характеристику.
3. Что подразумевают понятия «нанотехнология» и «наноматериалы»?
4. Что понимают под нанопроизводством?
5. Дайте определение понятий «наномеханика», «нанотехника».
6. Каковы основные характеристики индустрии наносистем?
7. Какие природные наноэффекты и нанообъекты Вам известны?
8. Укажите примеры «интуитивных» нанотехнологий.
9. Перечислите основные хронологические этапы становления нанотехнологий.
10. В чем сущность междисциплинарного характера нанотехнологий?

2. МЕТОДЫ ДИАГНОСТИКИ НАНОСТРУКТУР

2.1. Масштабы в системах наночастиц

Специфика свойств вещества в нанометровом масштабе и связанные с этим новые физические явления обусловлены тем, что характерные размеры элементов структуры нанообъектов находятся в диапазоне, соответствующем среднему размеру атомов и молекул в обычных материалах. С этой точки зрения *наноструктуры следует рассматривать как особое фазовое состояние вещества.*

Свойства веществ и материалов, образованных структурными элементами в нанометровом интервале, в объемной фазе не определяются однозначно. Это вызвано тем, что изменения характеристик обусловлены не только уменьшением структурных элементов, но и проявлением квантовомеханических эффектов, волновой природой процессов переноса.

В данной области не работают привычные законы классических технологий. С этой точки зрения нанотехнология является квантовой. Управляя размерами и формой наноструктур, подобным системам можно придавать абсолютно новые функциональные свойства, резко отличающиеся от свойств обычных материалов.

Характеристики наночастиц непрерывно изменяются в пространстве и во времени. Наличие больших пространственных и временных диапазонов, в свою очередь, вызывает достаточно большие изменения точности контролируемых характеристик. *Поэтому в методах расчета и экспериментального анализа характеристик наносистем одной из важнейших является проблема масштабирования, которая должна рассматриваться в трех разных аспектах или измерениях, рис. 2.1.*

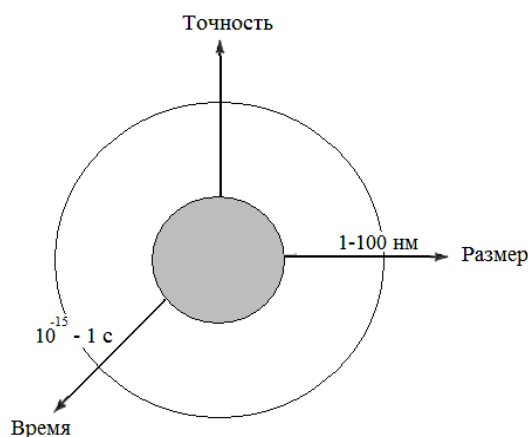


Рисунок 2.1 – Три аспекта изучения наносистем

Размер объектов, которые изучаются, может изменяться от 10 до 10^3 А° ($1 \dots 100$ нм). При этом количество частиц изменяется от 10^2 до 10^{10} . Во всем этом диапазоне можно с уверенностью говорить об атомном масштабе.

Ось «размер», см. рис. 2.1, представляет собой диапазон смен масштаба в исследуемой области.

Ось «время» соответствует динамической (временной) смене масштаба событий, который весьма значителен, поскольку времена процессов, которые изучаются, изменяются на 15 порядков величины, от 1 фс (10^{-15} с) до 1с.

Ось «точность» предполагает указание диапазона смены точности расчетов и измерений различных величин. Повышение точности расчетов является необходимым условием как для разработки принципов конструирования материалов и понимания сути явлений, так и для сокращения количества дорогих и сложных экспериментов.

2.2. Особенности диагностики нанообъектов

Развитие нанотехнологий, достижения в разработке и изготовлении наноструктур в значительной степени определяются уровнем развития методов диагностики их структуры и свойств.

Особое внимание при этом уделяется созданию и применению взаимодополняющих высокоразрешающих методов практической диагностики, обеспечивающих получение наиболее полной информации об основных физических, физико-химических и геометрических параметрах наноструктур и протекающих в них процессах.

Для решения современных задач диагностики требуется адаптация к этим задачам традиционных методов (оборудования), а также развитие новых, прежде всего, локальных (до масштабов 0,1 нм) методов исследования и анализа свойств и процессов, присущих нанометровой геометрии и системам пониженной размерности.

Методы нанодиагностики должны быть по возможности неразрушающими.

Для разработки нанотехнологий большую роль играет возможность контролировать атомные и электронные процессы *in situ* (диагностика, встроенная в технологию) с высоким разрешением, в идеале до времени, которое равно или меньше периода атомных колебаний (до 10^{-13} с и менее).

Необходимо также изучение электронных, оптических, магнитных,

механических и иных свойств нанообъектов на наноскопическом уровне.

Для диагностики наноматериалов применяют такие методы исследования поверхности, как *дифракция электронов* (электронные просвечивающий и сканирующий микроскопы), *методы сканирующей зондовой микроскопии* (сканирующая туннельная микроскопия, атомно-силовая, магнитно-силовая микроскопия и т.д.), *рентгеновская спектроскопия и дифракция* (малоугловое рентгеновское рассеяние, рентгеновская спектроскопия поглощения), *электронная спектроскопия* (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, ультрафиолетовая электронная спектроскопия, электронная Оже-спектроскопия), *оптическая и колебательная спектроскопия* (рамановская спектроскопия), *мессбауэровская* (гамма-резонансная) *спектроскопия*, *методы радиоспектроскопии* (ядерный магнитный резонанс, электронный парамагнитный резонанс), *нейтронография* и т.д.

Это далеко не полный перечень «наноинструментария». Создание новых методов изучения наноматериалов продолжается.

Дальнейшее развитие всевозможных методов диагностики *in situ*, учитывающих специфику нанообъектов и их характерные размеры, является неотъемлемой частью развития высоких технологий получения и анализа свойств наноструктур нового поколения.

При этом формирование комплексных методов исследования диктуется как технологическими задачами получения наноструктур и создания на их базе следующего поколения электронных и оптических устройств, так и специфическими физическими, физико-химическими и топологическими свойствами, часто не укладывающимися в рамки стандартных представлений о свойствах вещества.

Рассмотрим некоторые, наиболее информативные, методы анализа структуры и свойств наноматериалов.

2.3. Электронная микроскопия

Принцип действия электронных микроскопов базируется на взаимодействии потока ускоренных заряженных частиц – электронов с веществом.

В процессе этого взаимодействия формируются различные виды излучения, рис. 2.2, наиболее информативными из которых являются следующие.

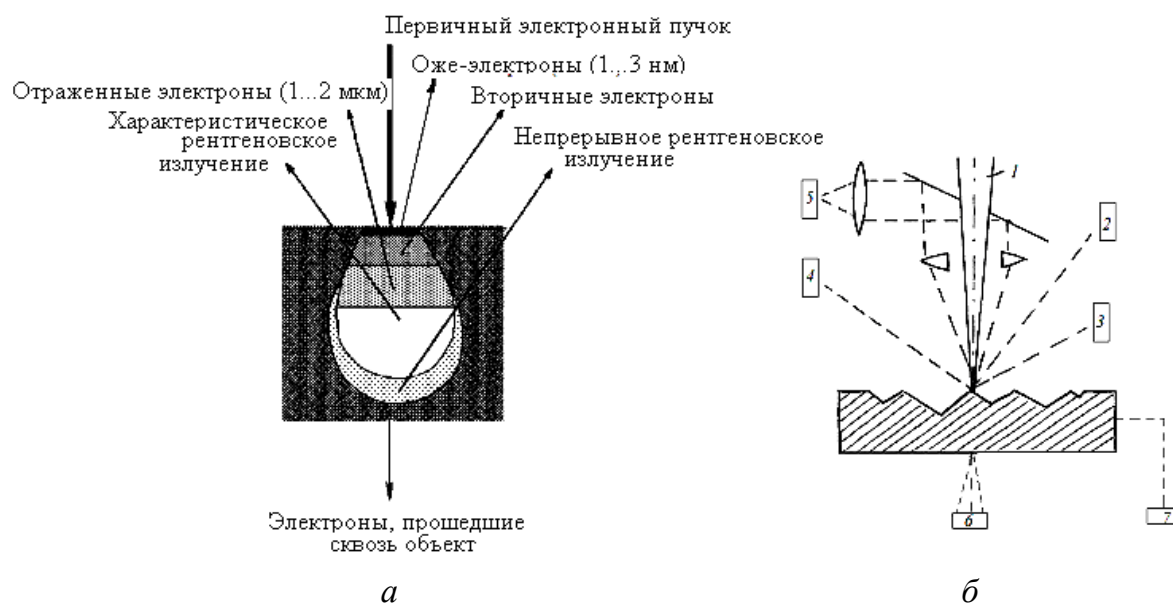


Рисунок 2.2 – Виды излучения, формирующиеся при взаимодействии электронов с поверхностью материала (а) и схема регистрации информации об объекте в сканирующем электронном микроскопе (б):

1 – первичный пучок электронов; 2 – детектор вторичных электронов;
3 – детектор рентгеновского излучения; 4 – детектор отраженных электронов; 5 – детектор светового излучения; 6 – детектор прошедших электронов;
7 – детектор поглощенных электронов

♦ *Рассеянное излучение электронов, прошедших сквозь объект.* Анализ данного излучения позволяет судить о топографии поверхности, особенностях зеренной структуры, фазовом составе, наличии и характере дефектов кристаллического строения.

♦ *Излучение вторичных электронов,* которые генерируются тонкими приповерхностными слоями (~ нескольких нанометров). Это излучение весьма чувствительно к состоянию поверхности и несет информацию о ее рельефе.

♦ *Излучение отраженных электронов,* т.е. электронов, отраженных от образца упругим рассеянием (глубина генерации ~ нескольких микрометров). Интенсивность сигнала напрямую связана со средним атомным номером исследуемой области образца, поэтому, кроме информации о морфологии поверхности, данный вид излучения содержит данные и о составе.

♦ *Характеристическое рентгеновское излучение* – излучение, генерируемое в случаях, когда электронный луч «выбивает» электроны с внутренних оболочек атомов образца, заставляя электроны переходить с

более высокого энергетического уровня на нижний с испусканием кванта рентгеновского излучения. Анализ спектра позволяет определять элементный состав микрообъемов образца.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ, в англоязычной литературе – **ТЕМ**) основана на формировании увеличенного изображения объекта потоком электронов, прошедших сквозь объект, см. рис. 2.2, рис. 2.3, а.

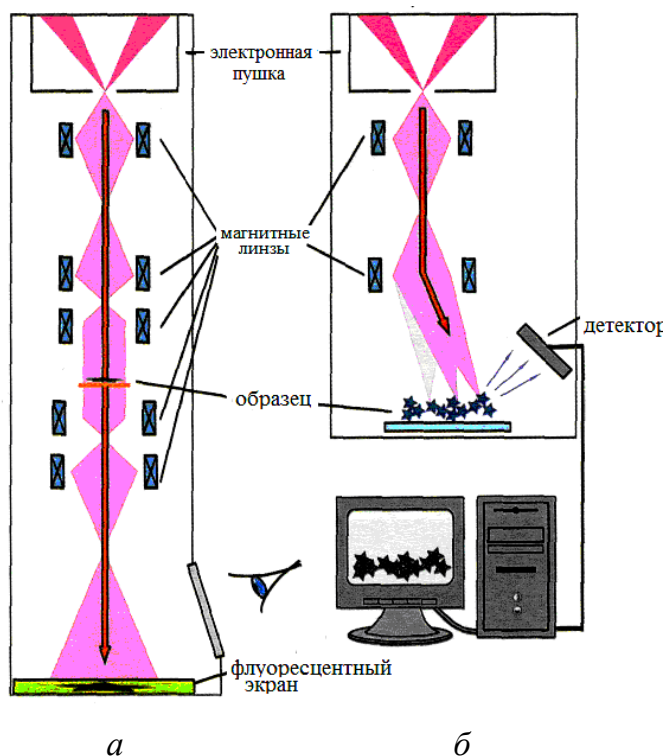


Рисунок 2.3 – Принцип работы электронного просвечивающего (а) и сканирующего (б) микроскопов

Электронный просвечивающий микроскоп, см. рис. 2.3, а, состоит из осветительной системы, формирующей поток ускоренных электронов (электронной пушки), оптической системы (блока электромагнитных линз, предназначенных для изменения траектории движения и фокусировки электронов), системы фоторегистрации изображения (флуоресцирующего экрана и фотомагазина с фотопластинками; в современных моделях микроскопов для регистрации изображения используют цифровые фото- и кинокамеры), системы электропитания и вакуумной системы (вакуум, т.е. остаточное давление газов в колонне микроскопа составляет $\sim 10^{-3} \dots 10^{-5}$ Па, что необходимо для беспрепятственного перемещения электронов).

Толщина объектов, которые можно "просветить" электронным пуч-

ком, определяется параметрами режима работы микроскопа (в частности, ускоряющим напряжением, создаваемым между анодом и катодом электронной пушки, генерирующей поток ускоренных электронов) и составляет от 10 А° до 10 мкм . Это требует специального приготовления изучаемых объектов (утонения, приготовления реплик), что является достаточно трудоемкой и длительной операцией.

На регистрации достаточно большой гаммы сигналов, представленных на рис. 2.2, основана **сканирующая (растровая) электронная микроскопия** (СЭМ или РЭМ, в англоязычной литературе – *SEM*), основными достоинствами которой являются высокая информативность, обусловленная возможностью наблюдать изображение на основе сигналов различных детекторов, а также возможность исследования реальных объектов без специального препарирования; незаменимость при анализе грубых поверхностей с развитым микрорельефом и изломов благодаря большой глубине резкости и получению четких изображений с характерным трехмерным эффектом.

Наиболее распространенные исследования в СЭМ связаны с использованием вторичных электронов, что объясняется максимальной разрешающей способностью при работе в данном режиме (исследуют микрорельеф поверхности), а также с регистрацией рентгеновского характеристического излучения, см. рис. 2.2 (исследуют распределение химического состава по сечению объекта, проводят локальный качественный и количественный химический анализ объекта с чувствительностью $\sim 10^{-11}\text{ г}$).

Общая схема сканирующего микроскопа приведена на рис. 2.3, б.

Аналогично ПЭМ, поток электронов формируется осветителем – электронной пушкой и с помощью блока электронных линз фокусируется на поверхности образца в пятно (электронный зонд) диаметром $\Phi \sim 1\text{ мкм}$.

С помощью системы сканирования электронный зонд движется по поверхности объекта, образуя на ней систему строк – растр. Возникающее в результате взаимодействия электронного пучка с исследуемым материалом излучение с помощью детектора преобразуется в электрический сигнал, который визуализируется на экране.

Движение электронов может быть описано как волновой процесс с длиной волны $\lambda = 0,05\text{ А}^\circ$, что в 10^5 раз меньше соответствующего параметра светового излучения. Это определяет высокое предельное разрешение электронных микроскопов d – наименьшее расстояние, на котором два

соседних элемента структуры еще могут восприниматься как отдельные на сформированном в микроскопе изображении.

Предельное разрешение d электронных микроскопов составляет: для ПЭМ – $d = 2...8 \text{ \AA}$ (прямые методы исследования), $d \sim 30...50 \text{ \AA}$ (метод реплик); для СЭМ – $d = 30...200 \text{ \AA}$.

Электронная микроскопия является одним из важнейших инструментов нанотехнологий и одним из основных прямых методов исследования строения наноструктур.

Ее основными преимуществами перед другими методами является прямое мгновенное формирование изображения (в том числе допускающее наблюдение быстропротекающих процессов *in situ*), высокое разрешение, широкий диапазон легко изменяемых увеличений, большая глубина резкости при высоком разрешении, возможность дифракционного исследования (и, следовательно, получения разнообразной информации о внутренней структуре любого объекта конденсированного состояния: строения, упорядочении, дефектности и т.д.), возможность микрорентгеноспектрального (элементного) анализа, фазового анализа и т.д.

Весьма важным направлением развития данной методики является создание высокоразрешающих электронных микроскопов, обеспечивающих разрешение до нескольких нанометров (и даже долей нанометров), т.е. позволяющих наблюдать атомарную структуру материалов.

Современные просвечивающие электронные микроскопы обеспечивают разрешение до 0,1 нм, сканирующие – до 0,4 нм. В связи с этим применяют термин «электронная микроскопия высокого разрешения».

Для создания подобных установок повышают ускоряющее напряжение (до нескольких МэВ); обеспечивают высокую стабильность ускоряющего напряжения (за 1...3 мин оно изменяется не более, чем на $1 \cdot 10^{-6}$ от исходного значения); разрабатывают электромагнитные линзы с малыми аберрациями (т.е. искажениями изображения), например, с использованием эффекта сверхпроводимости при низких температурах; обеспечивают в колонне микроскопа высокий вакуум.

Как правило, высокоразрешающие электронные микроскопы (ПЭМ, РЭМ, ПРЭМ) являются приборами многоцелевого использования, в которых с помощью разнообразных дополнительных устройств и приставок можно наклонять объекты на определенные углы, нагревать, охлаждать, деформировать и т.д.

2.4. Сканирующая зондовая микроскопия

Основную роль в исследовании наномира играют методы сканирующей зондовой микроскопии – **СЗМ** (*SPM, Scanning Probe Microscopy*), создание которых послужило важнейшим стимулом для развития нанотехнологий.

С момента изобретения немецкими физиками Г. Биннингом и Г. Рорером первого варианта сканирующего туннельного зондового микроскопа в 1981 г. прошло всего 30 лет, но за это время из остроумной игрушки он превратился в один из мощнейших инструментов нанотехнологии. Сейчас известны десятки различных вариантов зондовой сканирующей микроскопии – туннельный микроскоп, атомно-силовой микроскоп, магнитно-силовой микроскоп, электростатический силовой микроскоп, сканирующий фрикционный микроскоп, оптический сканирующий микроскоп ближнего поля и т.д.

В конструкции каждого микроскопа есть свои особенности, однако общая схема остается более или менее одинаковой.

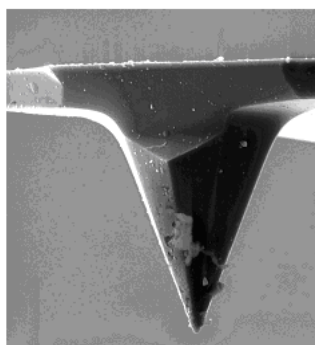
Общим у методов зондовой сканирующей микроскопии является наличие зонда – чаще всего, заостренной иглы (алмазной, металлической, кремниевой, на основе углеродных нанотрубок) с радиусом при вершине ~ 10 нм и сканирующего механизма – механического манипулятора (3D-пьезосканера, изготовленного из пьезокерамического материала), способного перемещать зонд над поверхностью образца (образец под зондом) в трех измерениях с высокой точностью – по нормали к поверхности образца до тысячных долей нанометра, в плоскости образца – на уровне сотых долей нанометра, рис. 2.4.

В основе работы зондовых микроскопов лежат различные виды взаимодействия зонда с поверхностью.

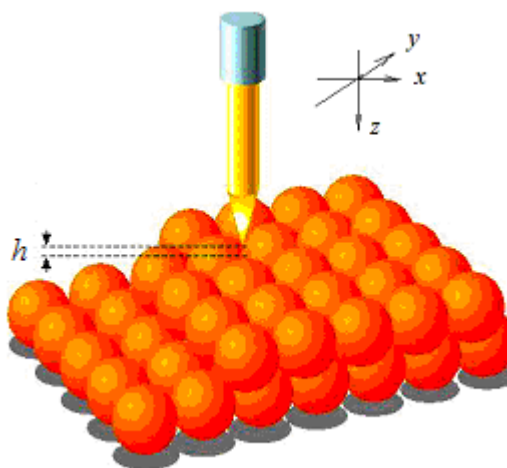
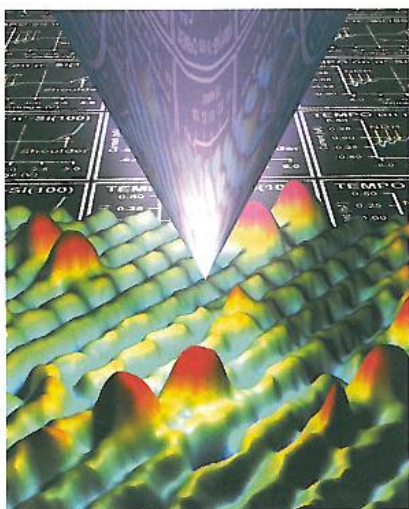
Так, принцип действия сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) основан на явлении протекания между металлической иглой-зондом и образцом туннельного тока, величина которого изменяется в зависимости от состояния изучаемой поверхности, например, наличия впадин и выступов; в атомно-силовом микроскопе (АСМ) используются силы межатомного (межмолекулярного) взаимодействия между поверхностью и диэлектрической иглой; в магнитно-силовом микроскопе (МСМ) зонд, сканирующий поверхность, является магнитным и позволяет чувствовать локальную магнитную структуру; электростатический силовой микроскоп

(ЭСМ) позволяет обнаруживать элементарные заряды; *сканирующий фрикционный микроскоп* (СФМ) дает возможность получать атомные изображения в режиме сил трения; в *сканирующем оптическом микроскопе ближнего поля* (СОМБП) для анализа используют взаимодействие лазерного луча с поверхностью материала.

Наиболее распространены в настоящее время СТМ, АСМ, СОМБП.



a



б

Рисунок 2.4 – Зонд СЗМ (*a*) и его позиционирование по отношению к исследуемой поверхности (*б*)

В работе всех сканирующих зондовых микроскопов используется принцип ближнего поля, который реализуется при размещении зонда малого размера на столь же малом расстоянии от образца ($\sim 0,1...10$ нм). Если размер острия зонда соответствует диаметру атома и расстояние до исследуемой поверхности таких же малых размеров, то и разрешение прибора оказывается равным одному атому.

Выходной сигнал от зонда обрабатывается с помощью компьютера и

преобразуется в трехмерное изображение, рис. 2.5. Для обработки снимаемых сигналов, их фильтрации и корректировки используют специальные пакеты программ.

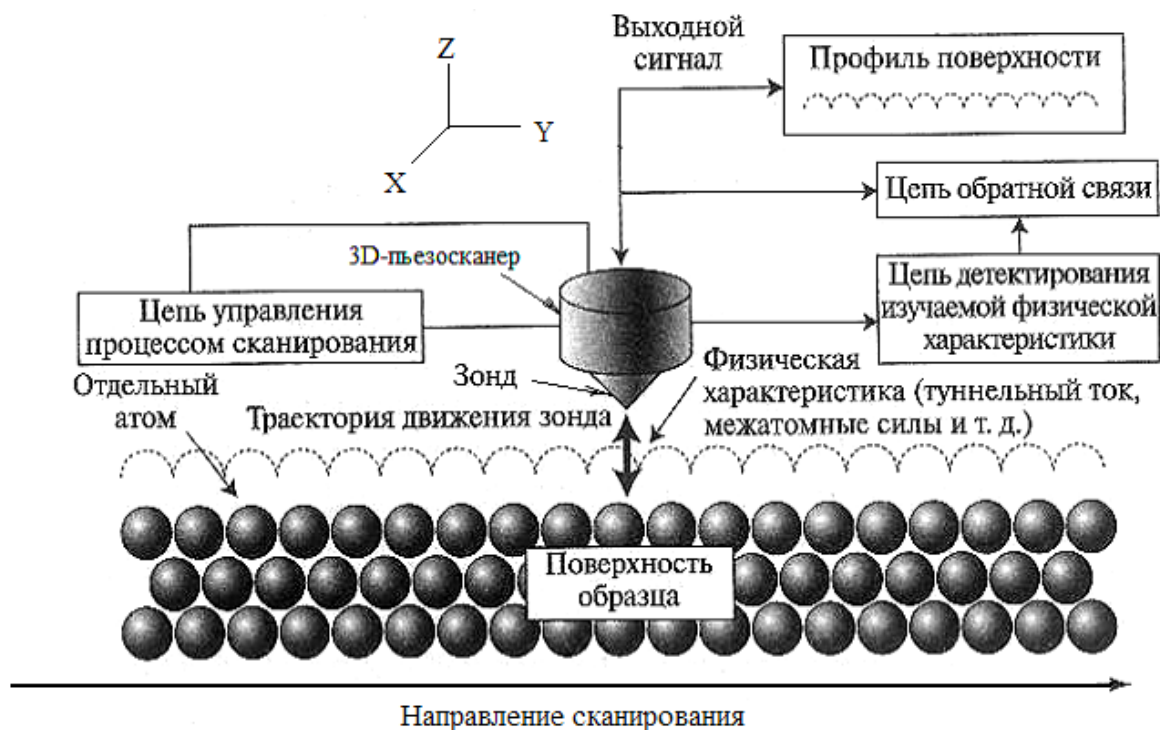


Рисунок 2.5 – Типовая схема зондовых сканирующих микроскопов

Зонд закреплен на пьезоэлектрическом элементе (3D-пьезосканере), см. рис. 2.5, позволяющем точно устанавливать его в трехмерном пространстве, т.е. подавать требуемые электрические сигналы для его позиционирования в направлении X , Y , Z .

Координаты X и Y используются для построчного сканирования поверхности, а координата вдоль оси Z используется для регулирования расстояния между зондом и образцом. Зависимость выходного сигнала усилителя, измеряющего положение зонда по оси Z , от координат X - Y позволяет построить (после обработки данных) изображение рельефа поверхности исследуемого образца.

Цепь обратной связи, см. рис. 2.5, используется для обеспечения постоянства расстояния между зондом и поверхностью образца.

СЗМ имеют ряд преимуществ по сравнению с традиционными электронными микроскопами: меньшие габариты, возможность работы при комнатной, повышенной и даже криогенной температуре, на воздухе, в ва-

кууме, в условиях действия сильных магнитных и электрических полей, СВЧ- и оптического излучения; возможность исследования самых разнообразных материалов: проводящих, диэлектрических, полупроводниковых, биологических – без трудоемкой подготовки образцов.

Полученные с помощью СЗМ трехмерные изображения следует рассматривать как некий условный образ, несущий количественную информацию не только о топологии поверхности, но и физических, химических и других локальных особенностях структуры.

2.4.1. Сканирующая туннельная микроскопия

Работа *сканирующего туннельного микроскопа (СТМ, STM)* основана на регистрации чрезвычайно малых туннельных токов ($I_t \sim 1 \dots 10$ нА), обусловленных квантовыми эффектами и возникающими между металлическим зондом и образцом, находящимися на расстоянии $\delta_z \leq 10$ Å при приложении между ними небольшого напряжения ($U = 0,01 \dots 10$ В), рис. 2.6.

Возникновение туннельных токов обусловлено квантовым эффектом перехода частиц (электронов) через область, запрещенную классической механикой (потенциальный барьер) – туннелированием. В СТМ данной областью является зазор между острием иглы и ближайшей точкой поверхности образца.

Принцип действия сканирующего туннельного микроскопа кардинально отличается от всех предшествующих методик, применявшихся в физике поверхности, и состоит в следующем, см. рис. 2.6.

Тонкое *металлическое* острие, смонтированное на электромеханическом приводе (X , Y , Z – позиционере, пьзосканере), служит зондом – рабочим инструментом для исследования участков поверхности образца, см. рис. 2.6, *а*, *б*. Когда острие подводится к поверхности на расстояние не более 10 Å, то при приложении между острием и образцом напряжения (от $0,01$ до 10 В) через промежуток δ_z начинает протекать туннельный ток чрезвычайно малой величины.

Туннельный ток экспоненциально зависит от расстояния между зондом и образцом, т.е. при увеличении расстояния лишь на $0,1$ нм туннельный ток уменьшается почти в 10 раз. Именно это обеспечивает высокую разрешающую способность микроскопа, поскольку незначительные

изменения по высоте вызывают существенное изменение туннельного тока.

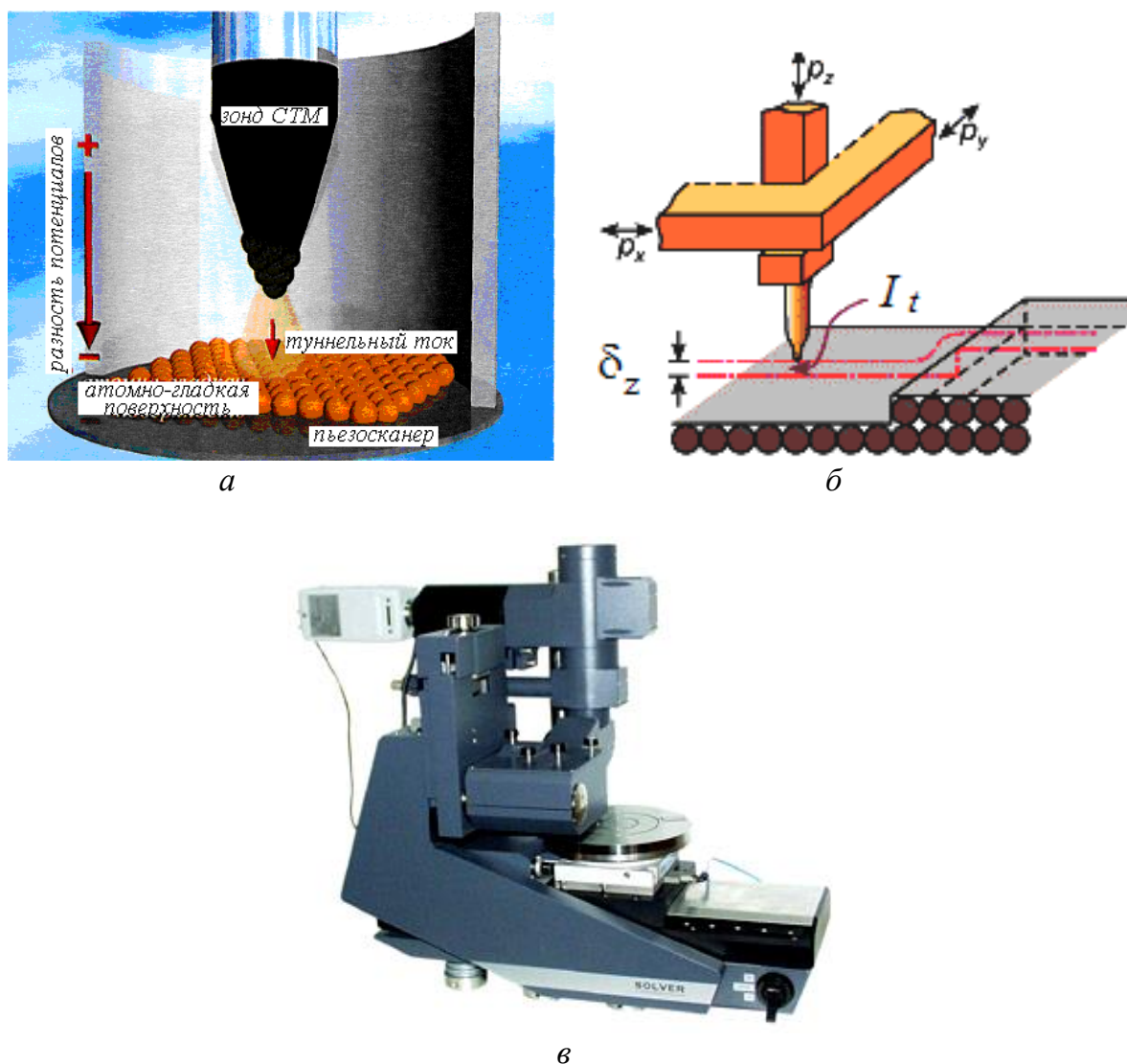


Рисунок 2.6 – Принцип реализации сканирующей туннельной микроскопии:

а – общая схема работы СТМ; *б* - принцип действия СТМ:

p_x, p_y, p_z – пьезоэлементы; z – расстояние между острием-зондом и образцом;

I_t – туннельный ток; *в* – общий вид СТМ фирмы *Solver*

Благодаря реализации туннельного эффекта СТМ позволяют наблюдать и контролировать положение отдельных атомов, т.е. работать с точностью до нескольких ангстрем.

В СТМ возможна реализация двух режимов: при измерении туннельного тока и поддержании постоянного расстояния δ_z от острия до поверхности образца – режим постоянной высоты острия иглы или при измере-

нии изменения положения острия (т.е. расстояния до поверхности образца) при постоянном туннельном токе – режим постоянного тока СТМ, рис. 2.7.

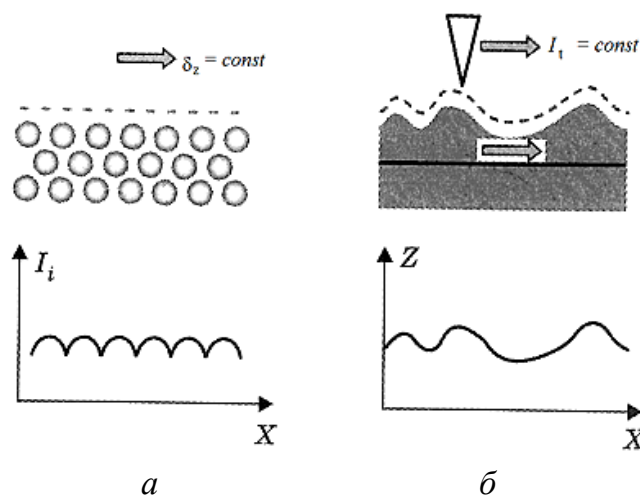


Рисунок 2.7 – Принципы формирования изображения в СТМ в режиме постоянного расстояния от зонда до поверхности (а) и в режиме постоянного туннельного тока (б)

У каждого из режимов есть свои положительные и отрицательные стороны: режим постоянной высоты отличается экспрессностью, однако полезная информация может быть получена только с атомарно «гладких» поверхностей; режим постоянного тока требует больше времени, но позволяет исследовать нерегулярные поверхности.

Второй режим (постоянного тока) используется чаще.

Конструкция современных манипуляторов-пьезоэлементов обеспечивает диапазон перемещений зонда до 100...200 мкм в плоскости (с точностью в доли ангстрема) и до 5...12 мкм – по высоте (с точностью в сотые доли ангстрема).

Информация отслеживается компьютером и программно визуализируется, чтобы исследователь мог увидеть на экране объект с нужным разрешением.

В целом СТМ можно рассматривать как сочетание трех концепций: сканирования, туннелирования и локального зондирования, что делает его уникальным микроскопом, который не содержит линз (а, значит, изображение не искажается из-за аберраций). Энергия электронов, формирующих изображение, не превышает нескольких электронвольт (т.е. меньше энергии типичной химической связи), что обеспечивает возможность неразрушающего контроля объекта, тогда как в электронной микро-

скопии высокого разрешения она достигает нескольких килоэлектронвольт и даже мегаэлектронвольт, вызывая образование радиационных дефектов.

Возможны различные варианты СТМ: работающие на воздухе и в вакууме, низкотемпературные СТМ и работающие в условиях комнатных температур.

Очень важно, что помимо исследовательских функций, сканирующая туннельная микроскопия может выполнять еще и функции активные – конструирование наноструктур.

Туннельный микроскоп при всех его достоинствах обладает существенным недостатком – основанный на туннельном эффекте, он может применяться только для изучения материалов, хорошо проводящих электрический ток.

Этого недостатка лишены атомно-силовые микроскопы.

2.4.2. Атомно-силовая микроскопия

Атомно-силовая микроскопия (АСМ, AFM) основана на изменении сил притяжения и отталкивания, которые возникают при приближении острия зонда к поверхности образца на межатомные расстояния и являются результатом взаимодействия электронных орбиталей атомов зонда и образца.

Игла-зонд имеет форму конуса или пирамиды и выполняется чаще всего из алмаза; может быть также применена фуллереновая, кремниевая игла, игла из нанотрубок.

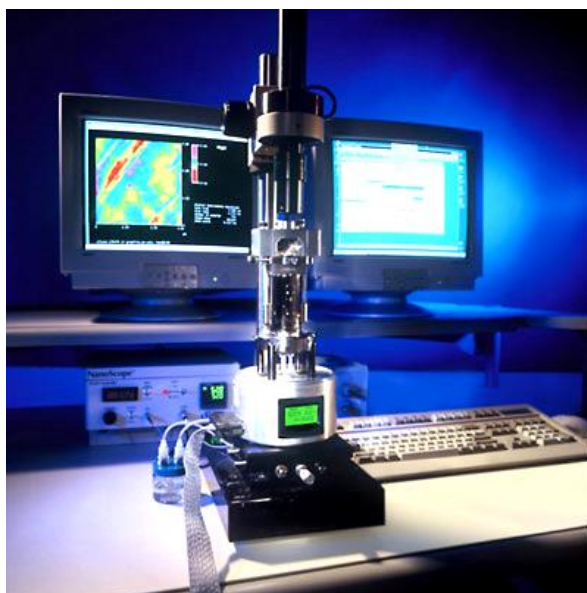
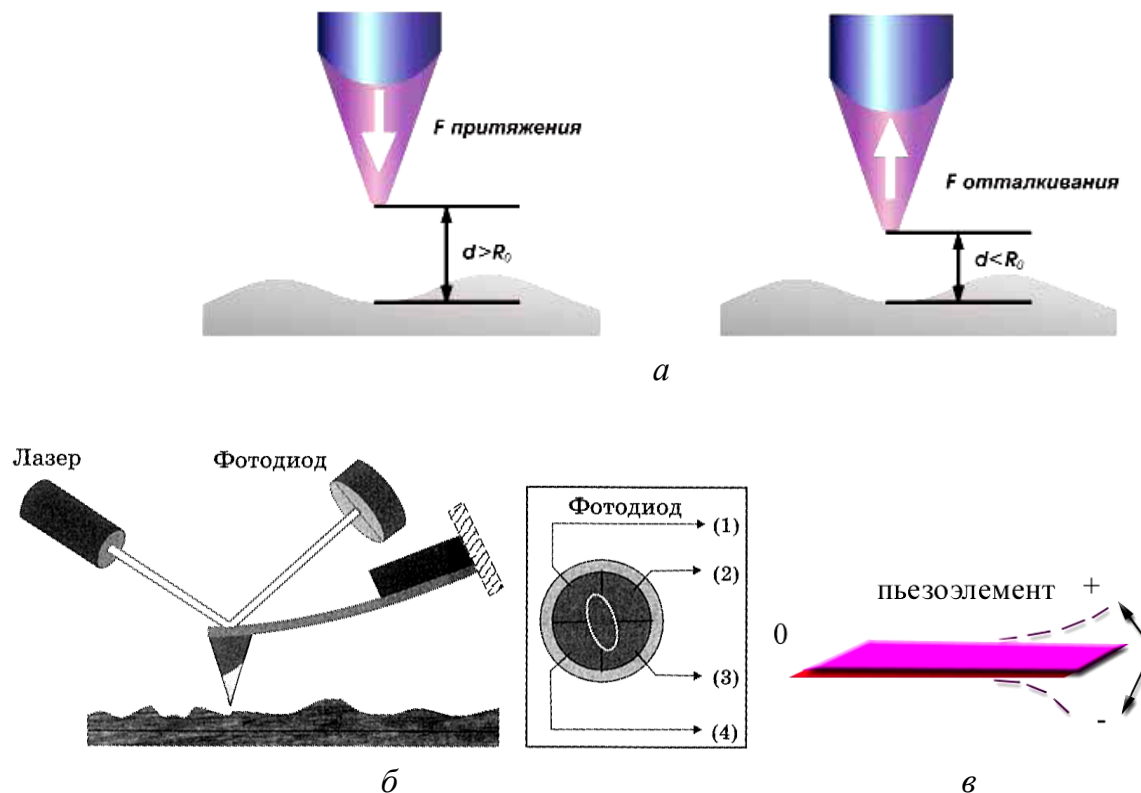
По мере приближения иглы к поверхности ее атомы все сильнее притягиваются к атомам образца. Силы притяжения будут возрастать до тех пор, пока игла и поверхность не сблизятся настолько, что их электронные облака начнут отталкиваться электростатически. При дальнейшем сближении электростатическое отталкивание экспоненциально ослабляет силу притяжения. Эти силы уравниваются на расстоянии между атомами около 2 нм, рис. 2.8, *а*.

В современных конструкциях АСМ возможна регистрация сил взаимодействия между зондом и поверхностью (дальнодействующих сил Ван-дер-Ваальса) при их удалении на десятки и сотни ангстрем.

Для измерения величины силового взаимодействия используется схема, рис. 2.8, *б, в*, включающая в качестве миниатюрного динамометра упругую консоль – кронштейн (или кантилевер – от англ. *cantilever*) –

кремниевую пластинку, на одном свободном конце которой закреплен зонд, другой конец заделан в держателе.

Типичные размеры кантилевера: длина 10...100 мкм, ширина 3...10 мкм, толщина 0,1...1 мкм.



г

Рисунок 2.8 – Принцип взаимодействия зонда и поверхности в АСМ (а); схема работы АСМ (б); изгиб кантилевера (в); общий вид АСМ (г)

При сканировании баланс сил взаимодействия зонда и образца приводит к изгибу кантилевера, см. рис. 2.8, *в*, величина которого фиксируется прецизионным датчиком, в большинстве атомно-силовых микроскопов – оптическим, работающим по следующей схеме, см. рис. 2.8, *б*: луч полупроводникового лазера падает под углом на поверхность лезера и отражается в центр четырехпозиционного фотодиода. При изгибе кантилевера происходит смещение луча лазера относительно секций фотодиода.

Такая система позволяет измерять отклонение луча лазера с точностью до $1''$, что соответствует отклонению кантилевера на угол $2 \cdot 10^{-7}$ рад.

Для улучшения отражательной способности на кантилевер со стороны, обратной к острию, наносят вакуумным осаждением покрытие металла (Au, Al).

Слабые упругие напряжения, которые возникают в кронштейне, регистрируются с достаточно высокой точностью (~ 1 нН), что соответствует атомарному разрешению структуры.

Ультратонкие (толщиной в 60 нм) монокристаллические кантилеверы, полученные в фирме *IBM*, способны регистрировать силы величиной даже в 10^{-18} Н.

АСМ позволяет получать изображение поверхности с точностью до ангстрема, что даже выше точности СТМ, поскольку в АСМ нет ограничений на близость расположения зонда к исследуемой поверхности.

В работе АСМ, аналогично СТМ, возможна реализация различных режимов – контактного (острие зонда непосредственно контактирует с поверхностью), бесконтактного (зонд не касается поверхности); режима постоянной силы взаимодействия зонда с поверхностью, режима постоянного среднего расстояния между острием зонда и поверхностью.

Процесс сканирования может осуществляться на воздухе, в некоторых газах, в вакууме и даже сквозь пленку жидкости.

АСМ могут быть также использованы для изучения не только структуры, но и магнитных, электростатических характеристик, адсорбционных свойств и других параметров.

На основе атомно-силовой микроскопии создано большое разнообразие методов СЗМ – магнитно-силовой микроскоп, сканирующий тепловой микроскоп, сканирующий фрикционный микроскоп, атомно-силовой акустический микроскоп и т.д.

Одной из достаточно информативных модификаций АСМ является

также трехмерный атомно-зондовый томограф, позволяющий исследовать и поверхность, и глубинные слои материала.

2.4.3. Сканирующая оптическая микроскопия ближнего поля

Отдельного внимания среди методов диагностики наноматериалов заслуживает *сканирующий оптический микроскоп ближнего поля (СОМБП, SNOM)*.

Теоретически основной принцип его действия был разработан еще в 1928 г., первые конструкции устройств такого типа предложены в 1956 г., первые эксперименты по методике ближнего поля проведены в 1972 г. Микроскопы данного типа с разрешением $\lambda/20$ (λ - длина волны светового излучения, $\lambda = 0,4 \dots 0,8$ мкм) были созданы в компании *IBM* в начале 80-х годов XX в., в 90-е г. разрешающая способность достигла $1/40$ длины волны света и сегодня составляет ~ 20 нм.

Повышение разрешения ближнеполевого оптического микроскопа по сравнению с обычным оптическим достигается детектированием рассеяния света от изучаемого объекта на расстояниях меньших, чем длина волны света.

По принципу действия СОМБП напоминает туннельный микроскоп СТМ, но в качестве зонда применяется очень тонкая “прозрачная игла” из оптоволокна, а вместо туннельного тока регистрируются изменения характеристик проходящего по ней лазерного луча, рис. 2.9.

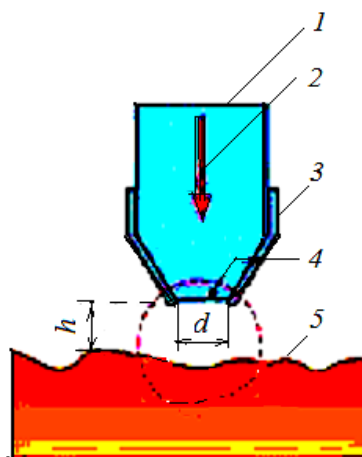


Рисунок 2.9 – Схема формирования сигнала в СОМБП:

1 – заостренное оптическое волокно; 2 – излучение, проходящее через зонд; 3 –металлическое покрытие ; 4 – выходная апертура зонда; 5 – поверхность исследуемого образца; h – расстояние между исследуемой поверхностью и апертурой $h < \lambda$. Пунктиром показана область ближнеполюсного контакта

Заостренный зонд (оптоволокну) имеет отверстие (диафрагму) диаметром в 10...100 раз меньше длины волны, что и определяет разрешение данных приборов.

Оптоволоконный зонд, сужающийся до диаметра меньше длины волны света, подносится вплотную к сканируемой поверхности (на расстояние меньше длины волны) и как бы “чувствует” поверхность.

При этом световая волна не выходит из волновода на большое расстояние, а лишь слегка “вываливается” из его окончания, рис.2.10.

На другом конце волновода установлен приемник отраженного от свободного торца света.

Зонд сканирует образец подобно игле туннельного микроскопа, и если меняется расстояние между исследуемой поверхностью и зондом, то происходит изменение и характеристик отраженной световой волны (амплитуды и фазы). Эти изменения регистрируются приемником и используются для построения изображения рельефа поверхности, см. рис.2.10.

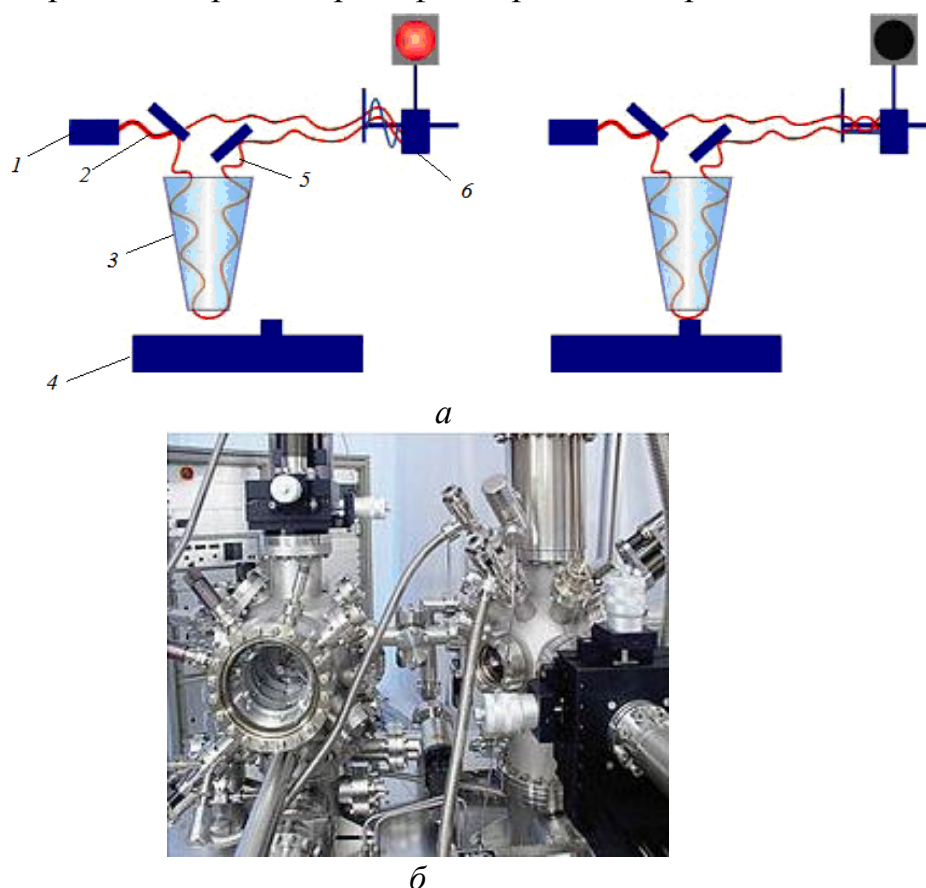


Рисунок 2.10 – Принцип работы СОМБП (а) и общий вид (б) сканирующего оптического микроскопа ближнего поля:

1 – лазер; 2 – луч лазера; 3 – оптоволокну; 4 – исследуемый образец;
5 – отраженный от свободного конца волновода свет; 6 – фотоприемник

Принцип работы СОМБП связан с тем, что на очень малых расстояниях от поверхности в области ближнего поля возникают световые волны, обусловленные полным отражением от облучаемой поверхности. Интенсивность такого излучения ближнего поля резко уменьшается при увеличении расстояния от поверхности.

Данное излучение можно рассматривать и регистрировать как независимый отраженный луч, используя, например, собирающую линзу и фотоэлектронный умножитель. Метод позволяет сканировать поверхность образца аналогично СТМ, АСМ, а его разрешающая способность соответствует длинам «зарождающихся» волн.

Разрешаемое расстояние d , получаемое таким методом, достигает 10...50 нм, что намного превосходит аналогичный параметр традиционных оптических микроскопов ($d = 0,2...0,3$ мкм), однако в этом плане СОМБ значительно уступают СТМ, АСМ. Достоинством данного метода является то, что при использовании световых волн объект не подвергается никакому разрушительному воздействию (в отличие от АСМ, где возможно механическое повреждение образца, или электронной микроскопии с ионизирующим облучением). Поэтому оптическая микроскопия ближнего поля идеально подходит для исследования различных биообъектов.

СОМБП является перспективным прибором для исследования и применения в области оптических запоминающих устройств с высокой плотностью записи информации, а также для технологий оптической обработки поверхности.

В приборах последнего поколения чувствительный фотоприемник и лазер располагают на кончике иглы атомно-силового микроскопа, что позволяет объединить возможности обоих методов.

2.4.4. Магнитно-силовая микроскопия

Достаточно распространенным методом СЗМ является также *магнитно-силовая микроскопия (МСМ, МФМ)*.

Популярность данного метода стимулируется перспективами его применения для создания магнитных носителей с высокой плотностью записи информации и возможным существенным уменьшением достигнутого разрешения в плоскости носителя (несколько десятков нанометров) за счет использования физического предела — оперирования отдельными

электронными спинами (т.е. собственными моментами количества движения элементарных частиц).

Особенностью МСМ является то, что зонд выполняется из магнитного материала (или имеет покрытие из ферромагнитного материала), он «чувствует» локальную магнитную структуру образца, что позволяет регистрировать малые магнитные поля и производить «реконструкцию» магнитного материала.

2.5. Многофункциональность методов сканирующей зондовой микроскопии

Важным достоинством приборов СЗМ является то, что с их помощью возможно не только получение трехмерной картины объекта на атомном уровне без разрушений и почти без искажений, но и осуществление манипуляций с атомами, их захват и перемещение в новые позиции, т.е. осуществление модификации поверхностей в нанометровых областях, сверхточной обработки и использование их в качестве вполне реальных инструментов для создания наноструктур с заранее заданными свойствами из отдельных атомов (атомной сборки). Не случайно СЗМ называют «глазами и пальцами» нанотехнологий.

Таким образом, зондовые методы позволяют воплотить новую технологическую парадигму «снизу-вверх» и реализовать технологический цикл исследование → создание → контроль структуры на наноуровне.

Для конструирования структур необходимые атомы сажают на подложку, например, из газовой фазы, а затем с помощью игольчатого электрода производится атомная сборка по заранее намеченной программе.

Использование СЗМ для локального переноса атомов является, по-видимому, единственным путем получения предельной миниатюризации при создании наноустройств.

С помощью зондовой микроскопии можно получать устройства памяти, записывающие и воспринимающие информацию в виде элементов нанометровых размеров. Уникальные возможности СЗМ могут быть использованы также при сборке самовоспроизводимых биологических объектов.

На основе совершенствования зондов, в частности, для АСМ проводятся также многочисленные разработки по созданию миниатюрных сенсоров – механических, химических, тепловых, оптических и т.д. Это свя-

зано с высокой чувствительностью кантилеверов не только к приложенным силам, но и к химическим реакциям на поверхности, магнитному полю, теплу, свету.

Например, массивы кантилеверов из кремния или нитрида кремния, содержащие десятки и сотни отдельных датчиков, позволяют создать на одной микросхеме целые лаборатории для химического анализа газов, жидкостей, воздуха, продуктов питания, обнаружения токсических веществ, боевых отравляющих веществ. Эти минилаборатории на микросхеме получили образные названия «электронный нос», «электронный язык» и т.д.

Достаточно большой прогресс уже достигнут в применении СЗМ в области нанолитографии – «рисовании» на поверхности различных наноструктур с характерными размерами нанометрового диапазона.

В этом плане наиболее успешной явилась практика применения СЗМ в реализации следующих процессов: химического окисления поверхности, инициируемого зондом микроскопа; осаждения nanoостровков металла на поверхность методом скачка напряжения; контролируемое nanoиндентирование (nanoукалывание и nanoцарапание).

На основе данных процессов может быть осуществлена высокоплотная запись информации на магнитных или оптических дисках, в интегральных микросхемах.

Например, в *IBM* финансируется проект «*Millipede*» (в пер. с лат. – тысяченожка), возглавляемый одним из создателей первых СЗМ Г. Биннингом, заключающийся в создании техники записи с плотностью $\sim 1 \text{ ТБ/см}^2$.

Согласно этому проекту, для увеличения производительности (до нескольких сотен МВ/с) используется матрица, состоящая из нескольких тысяч кантилеверов, которая осуществляет запись информации путем микроиндентирования.

Аналогичный принцип создания матриц кантилеверов может быть использован также для скоростного считывания информации, рис. 2.11.

В связи с большим числом способов реализации принципа действия СЗМ и разнообразием решаемых задач в последние годы получила распространение и другая аббревиатура обозначения сканирующих зондовых микроскопов – *SXM*, где под «X» подразумевают разнообразные контролируемые физические параметры.



Рисунок 2.11 – Считывание информации с жесткого диска с помощью матрицы кантилеверов («*Millipede*»)

Но даже и это расширенное обозначение сегодня уже является далеко не всеобъемлющим, поскольку *SXM* вышла за рамки собственно микроскопии как метода характеристики и наблюдения наноструктур. Она все шире используется для модификации поверхности, атомной манипуляции (атомного дизайна), проведения химических реакций между атомами (молекулами), ультраплотной записи информации и ее считывания с предельно возможным в природе разрешением ($\sim 10^{-10}$ м), а также для других активных воздействий на приповерхностную структуру твердых тел на атомарном уровне.

2.6. Спектральные методы исследования

При изучении наноструктур важно не только фиксировать топологию, расположение отдельных атомов, но и определять **химический состав**, т.е. наличие атомов того или иного элемента, их количество. Это возможно с помощью методов спектроскопии.

К спектральным методам относят методы исследования поверхности твердых тел, основанные на анализе энергетических спектров излучения, поглощения, отражения, рассеяния, возникающих при облучении изучаемого материала электронами, ионами, фотонами.

Таких методов в настоящее время известно несколько десятков.

Методами спектроскопии исследуют уровни энергии атомов, молекул и образованных из них макроскопических систем, а также квантовые

переходы между уровнями, что дает важную информацию о строении и свойствах вещества.

Наиболее информативными методами спектроскопии являются электронная Оже-спектроскопия (ЭОС), инфракрасная и рамановская спектроскопия, фотоэмиссионная и рентгеновская спектроскопия, метод магнитного резонанса.

Некоторые из указанных методов рассматриваются далее.

2.6.1. Электронная Оже-спектроскопия

Метод Оже-спектроскопии (Auger Spectroscopy, AES) основан на энергетическом анализе вторичных оже-электронов, см. рис. 2.2, возникающих при облучении исследуемого вещества электронным пучком, формирование которых основано на эффекте, названном по имени открывшего его в 1925 г. автора – французского физика П. Оже. Первые приборы, использующие данный эффект, появились в 60-х годах XX в.

Оже-эффект состоит в следующем, рис. 2.12. Падающие на поверхность образца электроны, формируемые электронной пушкой вакуумной установки (возможно также использование фотонных и ионных пучков), «выбивают» электрон внутренней оболочки атомов, ионизируя атомы и образуя вакансию на одной из внутренних оболочек.

Такое состояние атомы неустойчиво, поэтому далее в результате межорбитальных переходов электронов происходит заполнение вакансии электроном вышележащих уровней (переход 1, см. рис. 2.12).

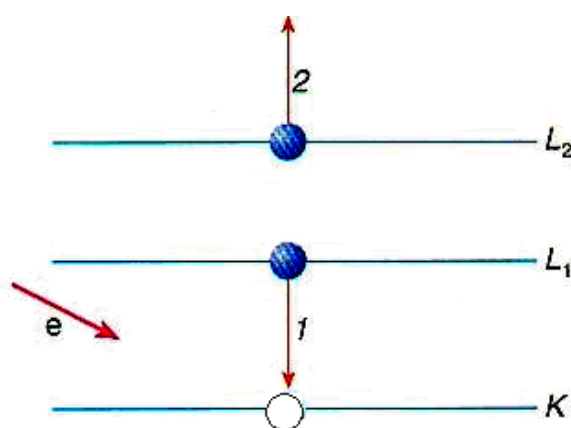


Рисунок 2.12 – Схематическое изображение формирования оже-электрона

Выделяющаяся при этом энергия может быть испущена в виде кванта характеристического рентгеновского излучения (излучательный переход), но может быть передана третьему атомному электрону, который в результате вылетает («выбрасывается») из атома путем безызлучательного перехода (переход 2, см. рис. 2.12). Таким образом, незначительная доля возбужденных электронов, обладающих достаточной энергией, покидает образец. Такие электроны называются оже-электронами.

Энергия оже-электронов определяется природой испускающих их атомов и взаимодействием этих атомов с окружающими. *Анализ энергетических оже-спектров позволяет судить о химическом составе поверхностного слоя исследуемого вещества, т.е. проводить элементный анализ поверхностного слоя толщиной в несколько атомных слоев – 0,5...3,0 нм, а также получать информацию о межатомных взаимодействиях, изучать электронное строение и т.д.*

Регистрация оже-спектров производится с помощью оже-спектрометров, рис. 2.13.

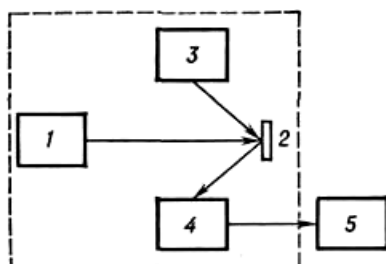


Рисунок 2.13 – Блок-схема электронного оже-спектрометра:

1 – источник первичных частиц (электронов, фотонов, ионов); 2 – исследуемый образец; 3 – ионная пушка для послойного распыления образца; 4 – энергетический анализатор электронов; 5 – система регистрации и обработки данных

Исследуемый образец помещают в вакуумную (до 10^{-11} мм рт. ст.) камеру и облучают пучками первичных частиц, источниками которых служат электронная пушка (электронная оже-спектроскопия, ЭОС), рентгеновская трубка (рентгеновская оже-спектроскопия, РОС) и ионная пушка (ионная оже-спектроскопия, ИОС); они должны обеспечивать потоки частиц, интенсивность которых достаточна для эмиссии оже-электронов в количестве, надежно регистрируемом измерительной аппаратурой.

Электронные и ионные пучки легко фокусируются, их можно развер-

нута в растр по поверхности образца (сканирующие оже-спектрометры), что позволяет изучать распределение на поверхности образца атомов различных химических элементов с высоким пространственным разрешением (~ 30 нм).

Методами ЭОС осуществляют анализ для всех элементов периодической таблицы, за исключением H_2 и He. Вероятность оже-эффекта падает с ростом атомного номера элемента, поэтому эффективность анализа атомов легких элементов выше, чем тяжелых.

Оже-спектроскопия традиционно применяется для изучения процессов адсорбции-десорбции на поверхностях твердых тел, при исследовании коррозии, при контроле за чистотой поверхности в различных технологических процессах, для контроля элементов микросхем в микроэлектронике.

Главным преимуществом ОЭС по сравнению с многими другими методами исследования материалов является очень малая глубина анализа (0,5...1,0 нм), что делает эту методику пригодной для исследования поверхности и наноструктур.

2.6.2. Рамановская спектроскопия

В основе достаточно давно известного метода рамановской спектроскопии, применяемого в качестве неразрушающего метода изучения химического состава вещества, лежит принцип комбинационного рассеяния света (рамановское рассеяние света, эффект Рамана, открытый в 1928 г. и названный в честь одного из ученых, открывших данный эффект, индийского физика Ч. Рамана) – неупругого рассеяния оптического излучения молекулами вещества (твердого, жидкого, газообразного), сопровождающегося заметным изменением частоты (длины волны) рассеиваемого света.

При комбинационном рассеянии света в спектре рассеянного излучения обнаруживаются дополнительные линии, которых нет в спектре первичного (возбуждающего) света, число и расположение которых тесно связаны с молекулярным строением вещества.

Преобразование первичного светового потока обычно сопровождается переходом рассеивающих молекул на другие колебательные и вращательные уровни энергии, причем частоты новых линий в спектре рассеяния являются комбинацией частоты падающего света и частот колебательных и вращательных переходов молекул.

Спектры комбинационного рассеяния (КР-спектры) очень чувстви-

тельны к природе химических связей – как в органических молекулах и полимерных материалах, так и в неорганических кристаллических решетках и кластерах. По этой причине каждое определенное вещество, каждый материал обладает своим собственным, индивидуальным КР-спектром, который является для него аналогом «отпечатка пальцев».

Принцип метода рамановской спектроскопии заключается в том, что свет частотой ν (видимого или ИК-излучения ближнего диапазона) от мощного источника излучения направляется на исследуемое вещество, при взаимодействии с которым возникает комбинационное рассеяние света, анализ частот спектра которого позволяет определять собственные частоты колебаний молекул рассеивающего вещества, а это, в свою очередь, дает информацию о его химическом составе и структуре. При этом возможна идентификация частиц размером даже менее 1 мкм, включая нанодиапазон.

Основными преимуществами рамановской спектроскопии по сравнению с другими аналитическими методами является простота подготовки образцов; отсутствие ограничений их толщины; возможность размещения образца на воздухе, в воде, в стеклянной и пластиковой упаковке, поскольку эти среды сами по себе имеют слабые рамановские спектры; высокая информативность и возможность получения качественной и количественной информации; высокая чувствительность метода (не существует двух молекул с одинаковыми рамановскими спектрами). Данный метод является неразрушающим.

Раман-спектроскопия была поднята на новую ступень благодаря использованию в качестве источника возбуждения комбинационного рассеяния лазеров, обеспечивающих возбуждение *вынужденного* комбинационного рассеяния, интенсивность которого весьма велика – того же порядка, что и интенсивность возбуждающего света, что значительно усилило рамановские сигналы.

Применение лазеров в качестве источников возбуждающего света значительно расширило круг исследуемых материалов, сократило требования к количеству исследуемого вещества, что важно для изучения наноматериалов.

Схема метода рамановской спектроскопии с применением в качестве источника возбуждения комбинационного рассеяния лазера приведена на рис. 2.14.

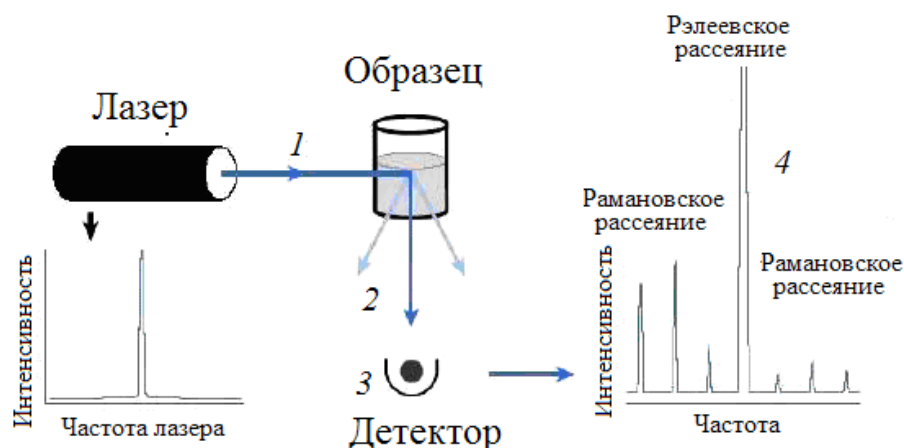


Рисунок 2.14 – Схема исследования с помощью рамановской спектроскопии:

1 – лазерный луч; 2 – лучи, рассеянные веществом; 3 – детектор, который регистрирует Раман-спектр; 4 – регистрируемый спектр, состоящий из света на начальной частоте лазера (или рэлеевской) и спектральных линий (рамановское рассеяние), характерные для данного вещества

Существует большое число разновидностей метода, например, весьма эффективным для изучения малых количеств вещества является сочетание метода рамановской спектроскопии с микроскопией. На этом принципе основано действие современных рамановских микроскопов-спектрометров. Возможно, например, сочетание Раман-спектрометров и атомно-силового микроскопа (АСМ).

Наиболее совершенные Раман-спектрометры представляют собой единые модули с компьютерным управлением, оснащенные автоматической блокировкой лазера, имеющие автоматические процедуры калибровки и широкий набор спектральных библиотек. Эти преимущества делают процедуру получения и использования Раман-спектров достаточно распространенным процессом в исследовании разнообразных наноструктур.

Среди наиболее распространенных приложений Раман-спектроскопии в области нанотехнологии следующие: изучение эффектов легирования полупроводников на наноуровне; получение распределений напряжений на субмикронном уровне; определение дефектов решетки; изучение сверхпроводниковых свойств; определении среднего размера кластеров; определение размера и хиральности нанотрубок.

2.6.3. Фотоэмиссионная спектроскопия

Фотоэмиссионная спектроскопия (ФЭС) измеряет распределение энергий электронов, испускаемых атомами и молекулами вещества, облучаемого ультрафиолетовым или рентгеновским излучением.

Подобные электроны получили название фотоэмиссионных.

Схема рентгеновского фотоэлектронного спектрометра приведена на рис. 2.15.

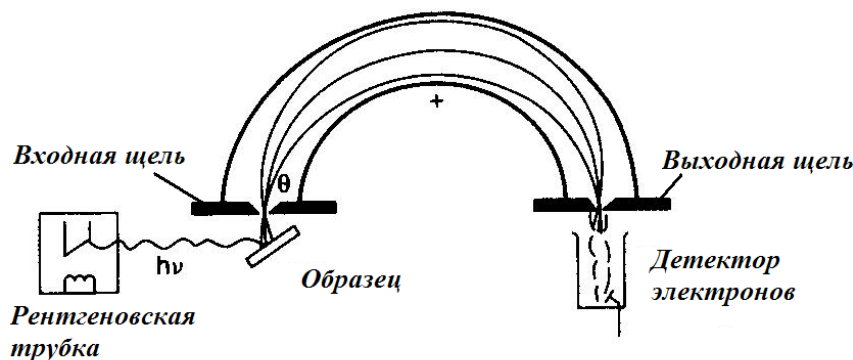


Рисунок 2.15 - Схема рентгеновского фотоэлектронного спектрометра

Рентгеновский пучок определенной энергии падает на образец и выбивает фотоэмиссионные электроны, которые далее проходят через анализатор скоростей, «выбирающий» только те электроны, которые, проходя через входную диафрагму (щель), попадают в выходную диафрагму и далее детектор, т.е. имеющие траекторию движения, указанную на рис. 2.16, и скорость в достаточно узком диапазоне.

Таким образом, детектор электронов измеряет количество электронов, получивших определенную кинетическую энергию, что, в свою очередь, позволяет судить об атомарном составе материалов.

Данная методика может быть применена для анализа наноматериалов на основе практически любых элементов.

2.6.4. Магнитный резонанс

Еще одной разновидностью спектроскопии, позволяющей получить информацию о наноструктурах, является магнитный резонанс. Под **магнитным резонансом** понимают избирательное поглощение веществом, находящимся в постоянном магнитном поле, электромагнитных волн

определенной частоты (1...10 МГц), обусловленное изменением ориентации магнитных моментов частиц вещества – электронов, атомных ядер.

Если поглощение энергии осуществляется ядрами, то магнитный резонанс называется ядерным (ЯМР).

ЯМР связан с существованием у атомного ядра магнитного момента.

Магнитный резонанс, обусловленный магнитными моментами неспаренных электронов в парамагнетиках, называется электронным парамагнитным резонансом (ЭПР).

ЯМР и ЭПР чувствительны к различным внутренним полям, действующим в веществе, и поэтому применяются для исследования структуры, атомной и молекулярной динамики.

Например, с помощью ЯМР-спектров возможно исследование особенностей строения фуллеренов; ЭПР-спектроскопия применяется для изучения электронов проводимости в металлических наночастицах, для обнаружения электронов проводимости в нанотрубках и определения того, является ли нанотрубка металлической или полупроводниковой.

2.7. Нанотестирование

В связи с особой ролью и спецификой механических свойств наноматериалов по сравнению с традиционными материалами к важнейшим методам диагностики можно отнести также **нанотестирование**, позволяющее определить многие характеристики *механических свойств наноматериалов*.

Кроме того, нанотестирование является весьма информативным методом изучения *контактного взаимодействия* различных тел в ходе технологических процессов.

Механическое, механохимическое, гальваническое взаимодействие твердых тел в процессе их контактирования происходят вначале в небольшом числе точек, воспринимающих всю нагрузку.

При этом в областях с субмикронными (наноскопическими) размерами развиваются напряжения, близкие к теоретическому пределу прочности, и относительные деформации в десятки процентов. Причем подобные напряжения возникают даже в хрупких материалах, не деформируемых пластически (бориды, карбиды тугоплавких металлов). По мере удаления от точки контакта напряжения и деформации быстро снижаются и не представляют опасности для материала.

Благодаря малости локальных деформированных областей скорость относительной деформации ($d\varepsilon/dt$), определяющая механизмы пластического течения, достигает значений 10^6 с^{-1} , характерных для деформации детонирующим взрывчатым веществом, рис. 2.16.

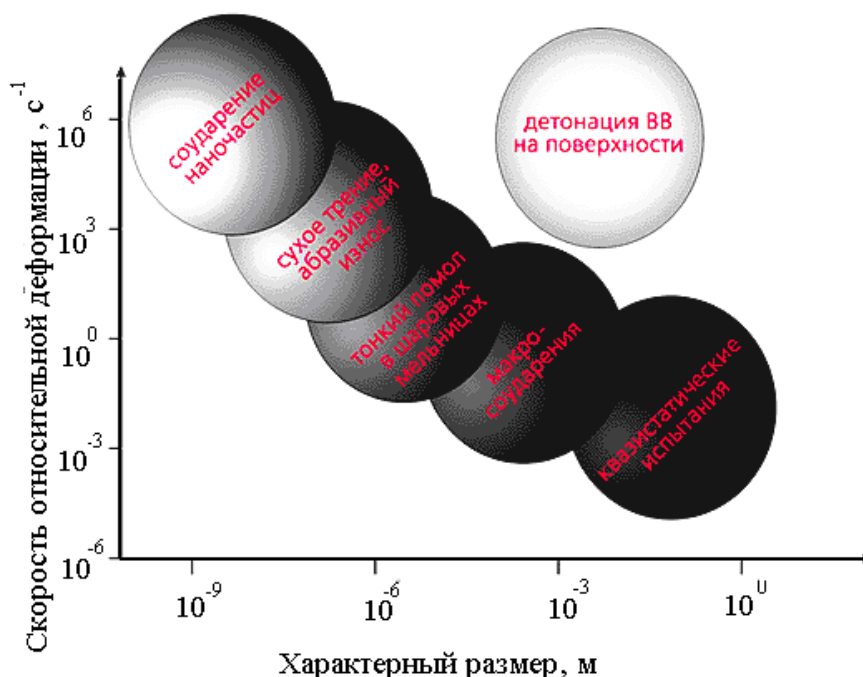


Рисунок 2.16 – Связь скорости относительной деформации с характерными размерами объектов для некоторых процессов

Таковы, например, условия при сухом трении одного тела по поверхности другого, при абразивном износе, эрозионном износе, при тонком помоле веществ в различных мельницах, при механохимическом синтезе продуктов, при исследовании поверхности методами зондовой микроскопии и т.д., рис. 2.17.

Атомарные процессы, которые происходят при контактном трении в тонких приповерхностных слоях, во многом определяют служебные свойства изделий, их долговечность, износостойкость, коэффициент трения, химическую и каталитическую активность поверхности и т.д.

До недавнего времени эти процессы изучались на макро- и микроуровне путем усреднения характеристик по всей поверхности контакта. С 90-х годов к изучению контактных явлений стали привлекать физические методы, обладающие нанометровым разрешением – методы СЗМ, нанотестирования, что позволило заполнить пробел между макроскопическим и атомарным описанием данных явлений.

В методах нанотестирования различают два направления в соответствии с направлением и характером движения индентора по отношению к плоскости образца:

- индентор движется по нормали к поверхности (*наноиндентирование - NI*);
- индентор движется по касательной к поверхности (*наносклерометрия, или наноскрайбирование*).

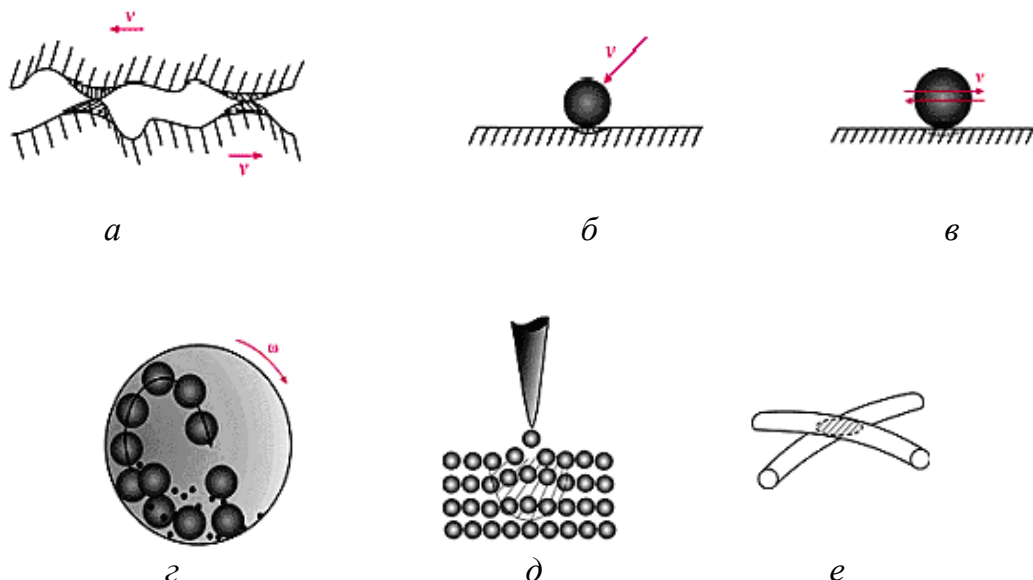


Рисунок 2.17 – Примеры ситуаций, в которых реализуется наноконтактное взаимодействие:

- a* – сухое трение, абразивный износ при перемещении одной микрошероховатой поверхности по другой;
- б* – эрозионный износ поверхности мелкими частицами, бомбардирующими ее под разными углами; *в* – локальная приповерхностная усталость, фреттинг под действием знакопеременной локальной нагрузки;
- г* – тонкий помол, механохимический синтез продуктов в шаровой мельнице;
- д* - исследование и модификация поверхности атомно-острыми иглами в туннельных и атомно-силовых микроскопах;
- е* – наноконтакт в области соприкосновения двух фуллереновых трубок

Сущность этих методов состоит в программируемом приложении малых и ультрамалых усилий (~ 1 мкН) к индентору, рис. 2.18, и непрерывной регистрации зависимости силы сопротивления P от смещения (глубины погружения h), рис. 2.19, в отличие от измерения остаточных размеров отпечатка при традиционных методах измерения твердости.

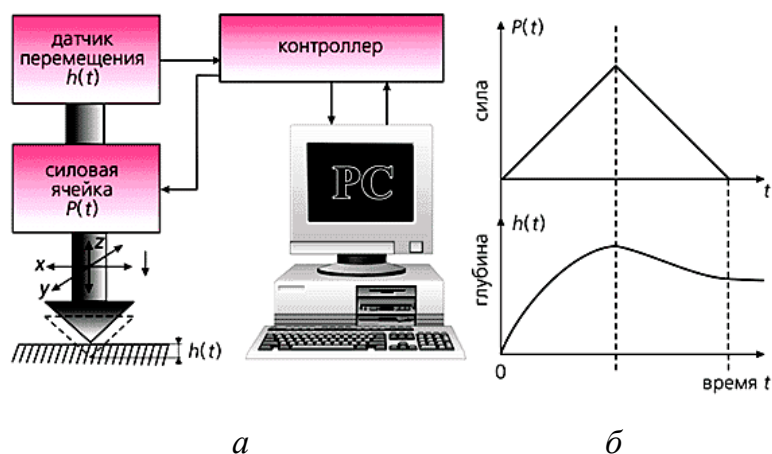


Рисунок 2.18 – Принципиальная схема нанотестирования поверхности (а) и временные зависимости усилия P и глубины погружения h при внедрении индентора по нормали к поверхности (б); общий вид наноиндентора (в)

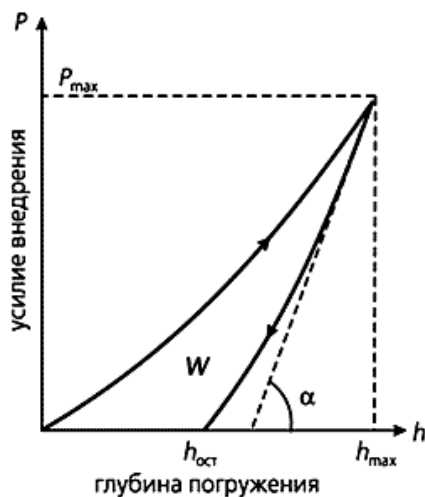


Рисунок 2.19 – Типичная диаграмма «сила-перемещение» при наноиндентировании (аналог диаграммы σ - ε в традиционных макроиспытаниях):

h_{max} – максимальная глубина внедрения индентора; $h_{ост}$ – глубина отпечатка, оставшегося после снятия нагрузки; W – поглощенная энергия

Увеличение чувствительности и разрешающей способности (во времени и в пространстве), переход к цифровым технологиям управления приборами, компьютерная обработка данных, разработка физических моделей, способов извлечения из первичных данных реальных характеристик материалов сделали методы *NI* чрезвычайно популярными.

Выпускаемые в настоящее время фирмами различных стран нанотестеры имеют разрешение в канале измерения силы около 1 нН, а по перемещению – 1...10 нм.

В технике *NI* используют инденторы различной формы – в виде цилиндра с плоским торцом, сферы, конусы, пирамиды. Каждая из них имеет свои достоинства и недостатки. Наиболее часто применяют трехгранный пирамидальный индентор Берковича.

Приборы, реализующие концепцию *NI*, называют наноиндентометрами (нанотестерами при большом числе функций).

Они содержат узел нагружения (силовая ячейка), прецизионный датчик для регистрации перемещения индентора (датчик перемещения), конструктивно объединенных в одну измерительную головку; контроллер и компьютер с пакетом программ для управления циклами работы прибора, сбора, обработки и хранения данных, см. рис. 2.18, а. Для выбора места укола образца служит оптический микроскоп, для позиционирования и перемещения образца – 2-х или 3-х- координатный столик.

Разработаны оригинальные конструкции нанотестеров, отличающихся не только высоким пространственным, но и временным разрешением (до 1 мкс), что дает возможность исследовать скоростные зависимости механических свойств материалов в нанобластях при скорости деформации до $10^4 \dots 10^5 \text{ с}^{-1}$ и анализировать комплекс динамических свойств, т.е. проводить прецизионное динамическое нанотестирование, что недоступно статическим методам измерения твердости.

Многие принципиальные и конструктивные решения в нанотестерах близки к используемым в зондовой сканирующей микроскопии. Существуют комбинированные приборы, объединяющие оба испытания – сканирующие нанотестеры (например, наноиндентор в сочетании с АСМ). Это позволяет не только визуализировать микротопографию поверхности, но и исследовать более десятка механических характеристик наноструктурных материалов, в приповерхностных слоях, пленках толщиной от единиц на-

нотметров до нескольких микрометров, т.е. перейти от двумерного к трехмерному анализу приповерхностных слоев материала.

В частности, обработка P - h диаграмм, полученных при наноиндентировании, см. рис. 2.19, дает возможность определять сопротивление упруго-пластическому локальному деформированию в наноконтакте и осуществлять экспериментальную проверку имеющихся теорий микро- и наноконтактного взаимодействия.

При этом отношение приложенной нагрузки P к площади контакта S характеризует нанотвердость $H = P/S$ при упругопластическом контакте, а площадь петли полного цикла нагружение-разгрузка в координатах P - h , см. рис. 2.19, – поглощенную в контактном взаимодействии энергию W .

Одна из привлекательных особенностей метода NI – возможность извлечения разнообразных количественных и качественных характеристик материала и возможность анализа поверхностных слоев большого диапазона глубин – от нескольких нанометров до нескольких микрометров.

Методом наноиндентирования определяют следующие характеристики:

- нанотвердость;
- модуль Юнга;
- вязкость разрушения K_{Ic} – по размерам трещин вокруг отпечатка и величине силы вдавливания;
- атомарные механизмы деформации в нанобъемах материала;
- подвижность дислокаций в кристаллических материалах;
- путем многократного нагружения одной и той же области при нанесении нанопарапин моделируют процессы износа и усталости в приповерхностных слоях;
- изучают фазовые переходы, стимулируемые высоким гидростатическим давлением под индентором и значительно влияющие на эксплуатационные характеристики материала;
- исследуют зависящие от времени характеристики материала и коэффициенты скоростной чувствительности механических свойств;
- изучают структуру многофазных материалов;
- исследуют анизотропию механических свойств;
- определяют целый ряд важнейших характеристик покрытий – пористость, величину и распределение внутренних напряжений, степень адгезии.

2.8. Выводы

1. Одной из важнейших проблем в методах расчета и экспериментального анализа характеристик наносистем является масштабирование, которое должно рассматриваться в трех разных аспектах или измерениях – точности, размера, времени.

2. Основными требованиями к методам и средствам практической диагностики наноматериалов являются: высокое (атомное) разрешение; взаимодополнение; комплексная информация об основных физических, физико-химических и геометрических параметрах наноструктур и протекающих в них процессах; возможность регистрации электронных, оптических, магнитных, механических и иных свойств нанообъектов на наноскопическом уровне; неразрушающий характер; диагностика структур *in situ*.

3. Достаточно информативным прямым методом исследования строения наноструктур является электронная микроскопия (просвечивающая ПЭМ и сканирующая СЭМ), основанная на взаимодействии потока ускоренных электронов с веществом.

Ее основными преимуществами перед другими методами является прямое мгновенное формирование изображения (в том числе допускающее наблюдение быстропротекающих процессов), высокое разрешение, широкий диапазон легко изменяемых увеличений, большая глубина резкости при высоком разрешении (особенно в СЭМ), возможность дифракционного исследования (ПЭМ), проведения микрорентгеноспектрального (элементного) анализа (СЭМ), фазового анализа (ПЭМ) и т.д.

Важным направлением развития данной методики является создание высокоразрешающих электронных микроскопов, обеспечивающих разрешение до нескольких нанометров (и даже долей нанометра), т.е. позволяющих наблюдать атомарную структуру материалов.

4. Основную роль в исследовании наномира играют принципиально новые диагностические методы сканирующей зондовой микроскопии – СЗМ, основанные на регистрации различных видов взаимодействия зонда с поверхностью образца – туннельного тока (СТМ), сил межатомного (межмолекулярного) взаимодействия (АСМ), магнитных сил (МСМ), взаимодействия оптического луча с поверхностью (СОМБП) и т.д.

5. СЗМ имеют ряд преимуществ по сравнению с электронными микроскопами по условиям эксплуатации, габаритам и сложности конструк-

ции, получаемому разрешению, гамме исследуемых материалов, сложности препарирования объектов исследования.

6. Важнейшим достоинством СЗМ является их многофункциональность и возможность, помимо исследовательских функций, выполнять и функции активные – конструирование наноструктур с заранее заданными свойствами путем реализации поатомной сборки. Таким образом, зондовые методы позволяют воплотить новую технологическую парадигму «снизу-вверх» и реализовать технологический цикл исследование → создание → контроль структуры на наноуровне.

7. Эффективной технологией изучения химического состава наноструктур с высоким пространственным разрешением является спектроскопия, основанная на анализе энергетических спектров излучения, поглощения, отражения, рассеяния, возникающих при облучении изучаемого материала электронами, ионами, фотонами.

Среди различных разновидностей данного метода наиболее перспективными являются:

- электронная Оже-спектроскопия, основанная на энергетическом анализе вторичных оже-электронов, возникающих при облучении исследуемого вещества электронным пучком;
- рамановская спектроскопия, базирующаяся на регистрации неупругого рассеяния оптического излучения молекулами вещества (твердого, жидкого, газообразного), сопровождающегося заметным изменением частоты (длины волны) рассеиваемого света;
- фотоэмиссионная спектроскопия, регистрирующая распределение энергий электронов, испускаемых атомами и молекулами вещества, облучаемого ультрафиолетовым или рентгеновским излучением;
- метод магнитного резонанса, основанный на избирательном поглощении веществом, находящимся в постоянном магнитном поле, электромагнитных волн определенной частоты.

8. В связи с особой ролью и спецификой механических свойств наноматериалов по сравнению с традиционными материалами, а также локальных контактных взаимодействий, реализующихся в различных технологических процессах обработки материалов, важнейшим новым методом диагностики с нанометровым пространственным и высочайшим временным (до 1 мкс) разрешением является нанотестирование. Метод основан на непрерывной регистрации зависимости силы сопротивления P материала от

смещения (глубины погружения h) индентора, к которому прикладываются малые и ультрамалые усилия (~ 1 мкН). Нанотестирование позволяет определить многие характеристики механических свойств наноматериалов, свойства покрытий.

2.9. Вопросы для самостоятельного контроля

1. Каковы основные аспекты масштабирования в системах наночастиц?
2. В чем специфика методов диагностики нанообъектов?
3. Какие основные методы применяют для изучения наноматериалов?
4. В чем сущность электронной микроскопии и какие виды излучения формируются при взаимодействии потока ускоренных электронов с веществом?
5. Как устроены просвечивающий и сканирующий электронные микроскопы и каковы их основные характеристики?
6. Укажите особенности подготовки образцов для исследования в электронных микроскопах.
7. Какие параметры структуры материалов могут быть установлены с помощью электронной микроскопии?
8. Что понимают под электронной микроскопией высокого разрешения?
9. Дайте общую характеристику методов сканирующей зондовой микроскопии.
10. Опишите принцип действия сканирующего туннельного микроскопа, его режимы и возможности при изучении наноматериалов.
11. Каков принцип действия атомно-силового микроскопа?
12. Что представляет собой сканирующая оптическая микроскопия ближнего поля?
13. В чем состоит многофункциональность методов СЗМ?
14. Какие характеристики наноматериалов могут быть исследованы с помощью спектральных методов – Оже-спектроскопии, рамановской и фотоэмиссионной спектроскопии, магнитного резонанса?
15. Какую роль играет нанотестирование в изучении свойств наноматериалов, какие характеристики их свойств можно определить?

3. ОСНОВЫ КОНСТРУИРОВАНИЯ ОБЪЕКТОВ НА АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОМ УРОВНЕ

3.1. Нисходящие и восходящие подходы

В практике нанотехнологического производства возможна реализация двух подходов – восходящего и нисходящего.

Условно эти подходы называют технологиями «сверху-вниз» («*top-down*») и «снизу-вверх» («*bottom-up*»), рис. 3.1. Возможен также их синтез в комбинированной технологии.

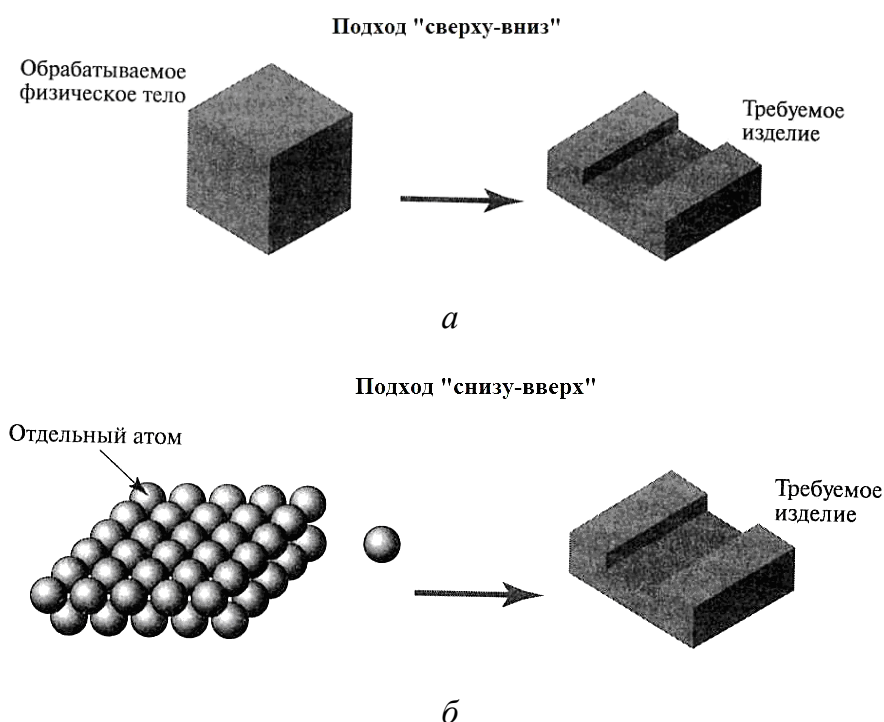


Рисунок 3.1 – Подходы наномонтажа для получения требуемого изделия:

а – «сверху-вниз» с последовательным уменьшением размеров до требуемых; *б* – «снизу-вверх» путем сборки на атомарном уровне

Нисходящий подход является традиционным и основан на уменьшении размеров физических тел (заготовок) механической, физико-химической или иной размерной обработкой, вплоть до получения объектов с требуемыми параметрами. Данная технология является весьма сложной, многоэтапной, требует применения целого арсенала дорогостоящего оборудования, связана с большими отходами материалов, имеет физические ограничения по достигаемой точности, вследствие чего она трудоемка и малопригодна для организации эффективного производства, особенно для изделий ультрамалых размеров.

Нисходящий подход в нанотехнологии, см. рис. 3.1, *а* основан на том, что для получения наноструктур используют исходные массивные материалы или покрытия.

Последовательное уменьшение размеров исходных объектов различными видами обработки позволяет получать конечные изделия с нанометровыми параметрами.

Примером нисходящей технологии является традиционная микроэлектронная технология литографии (лазерной, электронной, рентгеновской), которая основана на воздействии луча на полупроводниковую заготовку и формировании заданной конфигурации микросхемы. При этом размеры получаемых элементов структур (минимальные размеры элементов микросхемы) ограничены возможностями и разрешением используемых технических средств, в частности, длиной волны электромагнитного излучения.

При восходящем подходе, см. рис. 3.1, *б*, получение требуемых объектов реализуется путем последовательного управляемого «наращивания» из отдельных атомов и молекул. Т.е. создание необходимой «конструкции» осуществляется непосредственно из элементов низшего порядка – атомов, молекул и их структурных объединений, располагаемых в требуемом порядке с целью «выстраивания» упорядоченной структуры, что позволяет достичь предельных характеристик технологии на современном уровне знаний.

Этот подход может быть реализован разными методами – поатомной сборкой с помощью сканирующих зондовых микроскопов, с помощью процесса самосборки, некоторой последовательности каталитических химических реакций и т.д.

Данная технология может быть представлена как безотходный молекулярный дизайн изделия.

«Сырьем» при этом являются отдельные атомы, молекулы, системы атомов, молекул и их структурных объединений, а не привычные в традиционных технологиях микронные или макроскопические объемы материала, содержащие, по крайней мере, миллиарды атомов и молекул.

Происходит переход от манипуляции веществом к манипуляции атомами.

«Индивидуальный» подход, при котором внешнее управление достигает отдельных атомов и молекул, способствует реализации особых структурных состояний, сложных квантовомеханических эффектов, определяющих «аномальные» физические, механические, химические и другие свойства, отличные от свойств традиционных материалов.

Второй подход, несмотря на его низкую производительность в настоящее время, связанную с недостаточным техническим «мастерством», более перспективен, за ним будущее нанотехнологий.

Проблема создания и исследования структур с контролируемыми параметрами и заданными свойствами на наноуровне входит в число важнейших технологических проблем современности. Это связано с уникальными свойствами материалов в наноструктурном состоянии, близкими к фундаментальным ограничениям, возможностью создания «интеллектуальных» материалов с заранее заданными программируемыми свойствами, разработкой новых технологий обработки материалов и модификации их поверхности, с общей тенденцией миниатюризации изделий.

Зарождение и развитие новой парадигмы всей производственной деятельности «снизу-вверх» – от отдельных атомов к изделию, а не «сверху-вниз» при традиционных технологиях, когда изделие получают отделением «лишнего» материала от массивной заготовки, охватывает все жизненно важные виды деятельности человека – от освоения космоса до медицины, от национальной безопасности до экологии и сельского хозяйства.

Восходящий подход можно считать «обратным» по отношению к традиционному методу миниатюризации «сверху-вниз». Однако при внешней противоположности этих процессов данные технологии зачастую используются в комплексе, дополняют друг друга, что особенно наглядно проявилось в новых современных комбинированных методах литографии, см. п. 3.9.

3.2. Элементарные объекты и методы нанотехнологического конструирования

Элементарными объектами нанотехнологии (наномасштабными, наноразмерными элементами), позволяющими искусственно конструировать функциональные материалы с заранее заданной структурой и свойствами, т.е. реализовать наноуровневый этап интегрированных генеративных технологий, являются атомы, молекулы, атомные кластеры и частицы, нанопорошки, нанослойные покрытия, нанотрубки и фуллерены, квантовые ямы, проволоки, точки.

Использование указанных прецизионных элементарных объектов позволяет с помощью определенных механизмов с высочайшей точностью создавать последовательным наращиванием изделия для применения в различных областях, что составляет суть генеративных методов нанотехнологического производства (конструирования).

Основными механизмами данного производства являются следующие:

- ◆ создание объемных объектов атомной сборкой, наращиванием «атом за атомом»;
- ◆ контролируемое образование атомных кластеров и их дальнейшее использование в качестве новых материалов либо структурных элементов для более сложных материалов и устройств;
- ◆ выращивание плоских молекулярных монослоев с атомарной точностью и осаждение монослоя за монослоем с целью создания однородных по площади нанослоев, в т.ч. сложных гетероструктур;
- ◆ создание полупроводниковых структур на основе квантовых точек, проволок, ям для нужд микро- и оптоэлектроники;
- ◆ формирование функциональных нанокристаллических покрытий;
- ◆ использование в качестве элементарного объекта нанотрубок и фуллеренов для формирования нанослойных покрытий, объемных наноматериалов, в том числе композиционных;
- ◆ формирование объемных наноструктурных материалов на основе нанопорошков.

Рассмотрим далее некоторые генеративные методы создания наноструктур, основанные на использовании различных элементарных объектов нанотехнологий.

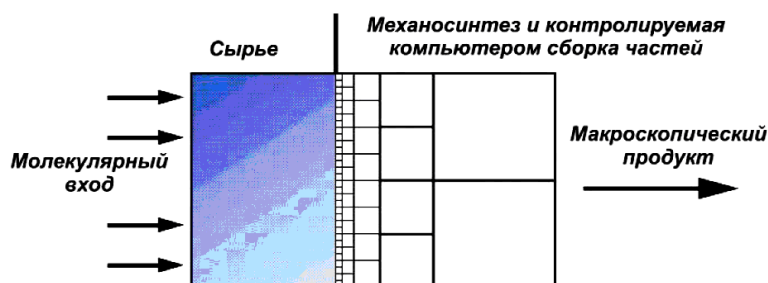
3.3. Атомно-молекулярная сборка (механосинтез) с помощью сканирующей зондовой микроскопии

Для перехода от микро- к нанотехнологиям производства материалов и изделий на их основе (т.е. создания макроскопических продуктов на основе генеративной сборки на уровне атомов и молекул), рис. 3.2, *а*, недостаточно только уменьшения размеров элементов, необходимо достижение прецизионности в изготовлении, т.е. создание методик манипуляции элементарными объектами нанотехнологий с целью получения изделий с наперед заданными функциональными свойствами.

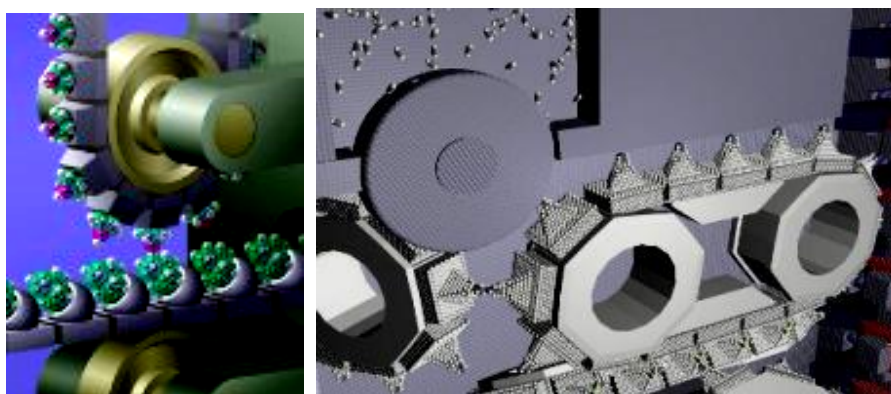
Уникальное решение проблемы манипулирования индивидуальными атомами и молекулами для производства наращиванием продуктов с заданной атомарной структурой предложил американский футуролог Э. Дрекслер (1986 г.).

Согласно его идее, для осуществления атомно-молекулярной сборки необходим робот-сборщик (ассемблер, от англ. *assemble* — собирать).

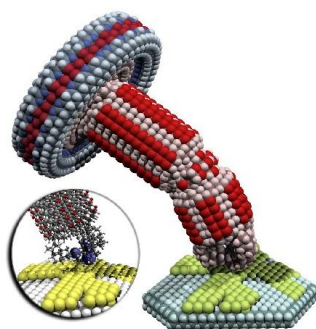
Ассемблер – это молекулярная машина, которая может быть запрограммирована строить практически любую молекулярную структуру или устройство из более простых химических строительных блоков, т.е. поатомной сборкой, рис. 3.2, б-г.



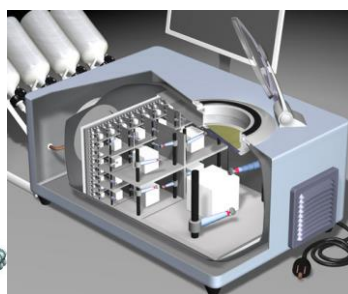
а



б



в



г



Рисунок 3.2 – Атомно-молекулярная сборка изделий с помощью ассемблера:

- а* – схема процесса генеративной сборки продукции на наноуровне;
- б* – предполагаемая производственная линия наносборки; *в* – наноманипулятор;
- г* – возможный вид нанофабрики

Главная задача ассемблера – соединение атомов и молекул в определенном порядке. Он должен уметь строить наносистемы любого назначения –

двигатели, станки, вычислительные устройства, средства связи и т.д., вплоть до самокопирования.

Ассемблер включает в себя нанокomпьютер, комплекс наноманипуляторов и наносенсоров.

Однако, несмотря на гениальную идею, сегодня промышленных наномашин-ассемблеров, способных создавать реальные функциональные материалы, не существует.

Одной из причин невозможности реализации этой идеи является наличие интерфейса «человек-компьютер-манипулятор», поэтому сама процедура сборки не может быть автоматизирована на наноуровне. Возможно, в будущем будет получена система «нанокomпьютер-наноманипулятор», и процесс сборки может быть осуществлен без участия человека (эксперты прогнозируют это во второй половине XXI в.).

В настоящее время процесс конструирования наращиванием структур за счет манипуляции отдельными атомами возможен при помощи сканирующих зондовых микроскопов (СЗМ) – основного инструмента исследования наноразмерных структур, см. п. 2.4.

Важным достоинством данных микроскопов является то, что с их помощью возможно не только получение трехмерной картины объекта на атомарном уровне без разрушений и почти без искажений, исследование топографии поверхности, состава, магнитных и электрических свойств, твердости наноструктурированных объектов, но и совершение манипуляции с атомами, перемещение и комбинирование их, а значит, осуществление модификации поверхности в нанометровых областях, реализация сверхточной «сборки» и использование их в качестве вполне реальных инструментов для создания наращиванием наноструктур из отдельных атомов.

Изготовление наноструктур и наноприборов с помощью СЗМ называют механическим синтезом (механосинтезом).

В данном случае нанообъектами – отдельными атомами или отдельными молекулами – можно манипулировать с помощью зонда, который обеспечивает захват отдельных атомов и перенос их в новую позицию, т.е. реализует атомарную сборку.

Таким образом, СЗМ позволяют конструировать требуемые наноструктуры поатомно, шаг за шагом прибавляя необходимые атомы, «выращивая» объект. Данная методика получила название атомного переключения («atomic switch»).

Вначале необходимые атомы осаждают на подложку, а затем с помощью

игольчатого электрода производится атомная сборка наращиванием по заранее намеченной программе.

Кстати, надпись «*IBM*» из 35-ти атомов инертного газа ксенона Xe на поверхности монокристалла никеля, занявшая 22 часа, ставшая своеобразным рекордом в методах миниатюризации записи «текста» и первой практической демонстрацией возможности атомной сборки материала в 1989 г., рис. 3.3, была выполнена именно данным методом.

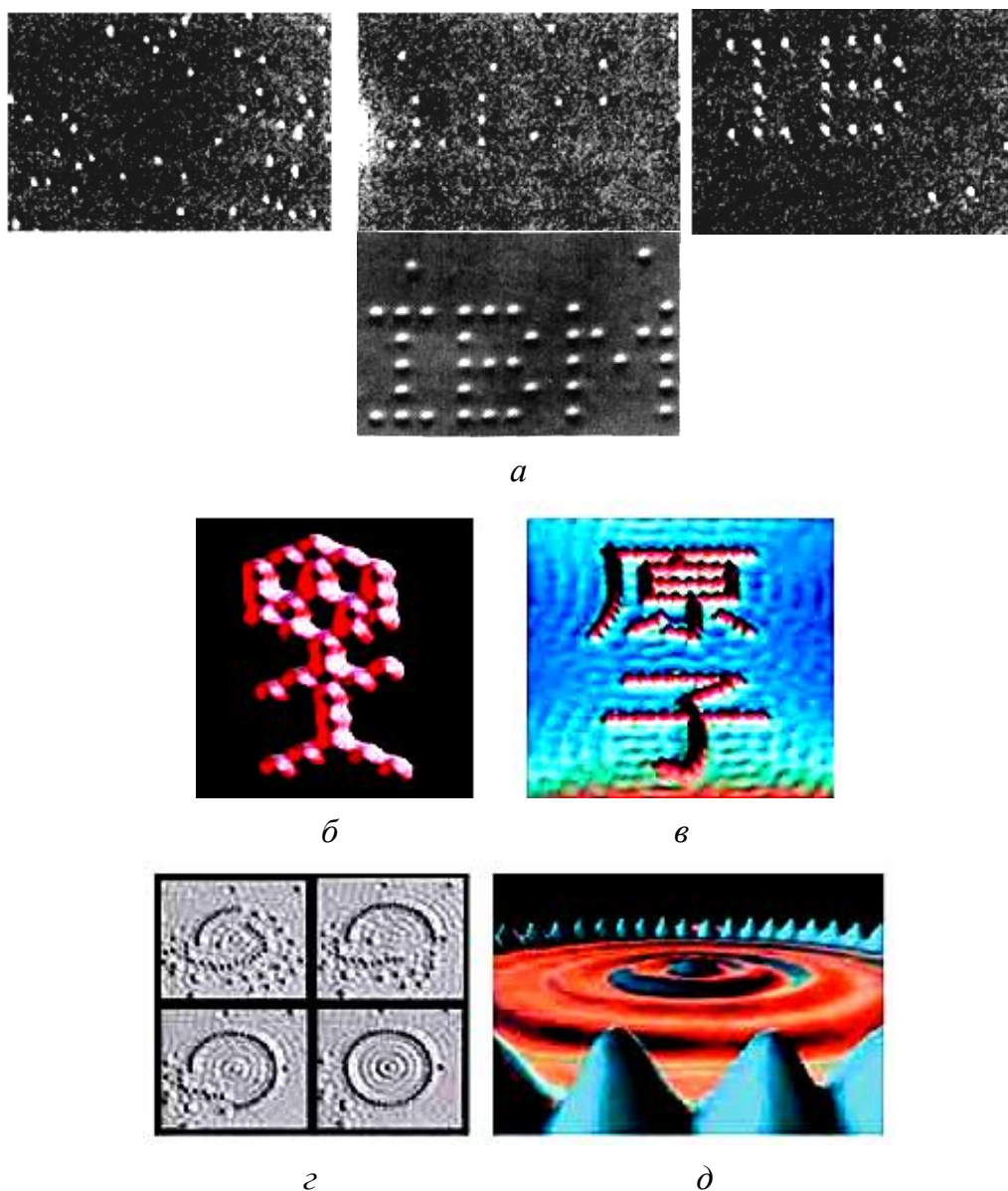


Рисунок 3.3 – Первая демонстрация атомной сборки (а) и «нанодизайн» сегодня (б,в,з,д):

б – «пляшущий человечек», выложенный молекулами монооксида углерода; в – иероглифы, выложенные атомами железа на поверхности меди; з – поатомная сборка «квантового загона» для электрона из 48 атомов железа на поверхности кремния; д – в собранном «загоне» видны стоячие волны электронной плотности захваченного ловушкой электрона – «квантовая яма»

Рассмотрим процесс механосинтеза с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) подробнее.

Для реализации атомной сборки с помощью СТМ осуществляют переход работы микроскопа из *режима считывания изображения* (низкие значения туннельного тока и разности потенциалов, достаточно большое расстояние от вершины острия зонда до поверхности) в *режим взаимодействия* (манипуляции), который сопровождается уменьшением расстояния между зондом и атомом, выбранным для перемещения, рис. 3.4.

Допустим, что на поверхности материала имеется адсорбированный атом (под адсорбцией понимают поглощение вещества из газовой или жидкой среды поверхностным слоем твердого тела или жидкости), удерживаемый в определенной позиции теми или иными связями, например, электростатическими, Ван-дер-Ваальсовыми, с атомами подложки, рис. 3.4, *а*.

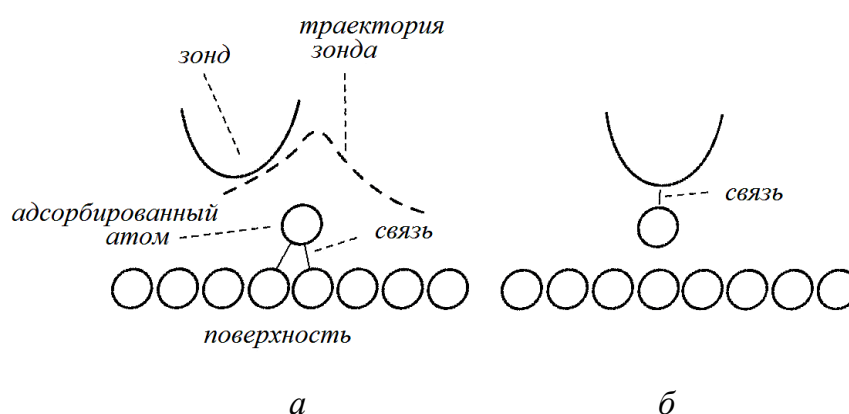


Рисунок 3.4 – Иллюстрация траектории острия зонда СТМ над адсорбированным на поверхности материала атомом:

а – режим изображения (острие зонда не контактирует с поверхностью, но располагается достаточно близко для получения изображения); *б* – режим манипуляции (острие зонда расположено так близко к поверхности, что между ним и адсорбированным атомом возникают силы связи)

Когда в процессе сканирования зонд подходит к этому атому, его траектория искажается, см. рис. 3.4, *а*, что и служит источником информации о рельефе поверхности. На определенном расстоянии между острием и адсорбированным атомом силы взаимодействия между ними начинают превышать силы, связывающие атом с поверхностью, так что острие тянет атом за собой, см. рис. 3.4, *б*.

Захваченный атом можно оставить в любой точке поверхности путем увеличения расстояния между острием и подложкой.

Процессы захвата и сброса атома с зонда можно сделать более надежными путем изменения приложенного к нему напряжения. Адсорбированные на поверхности материала атомы можно таким способом перегруппировать и поатомно строить на поверхности различные наноструктуры.

Возможно использование двух основных способов манипуляции атомами с помощью зонда СТМ – горизонтального (атом «перекатывается» зондом по поверхности) и вертикального (атом «отрывается» от поверхности), рис. 3.5. Первый режим проще в реализации, однако второй не требует столь жестких требований к чистоте поверхности и может быть применен, например, для создания квантовых наноструктур для микроэлектроники – ям, проволок и т.д.

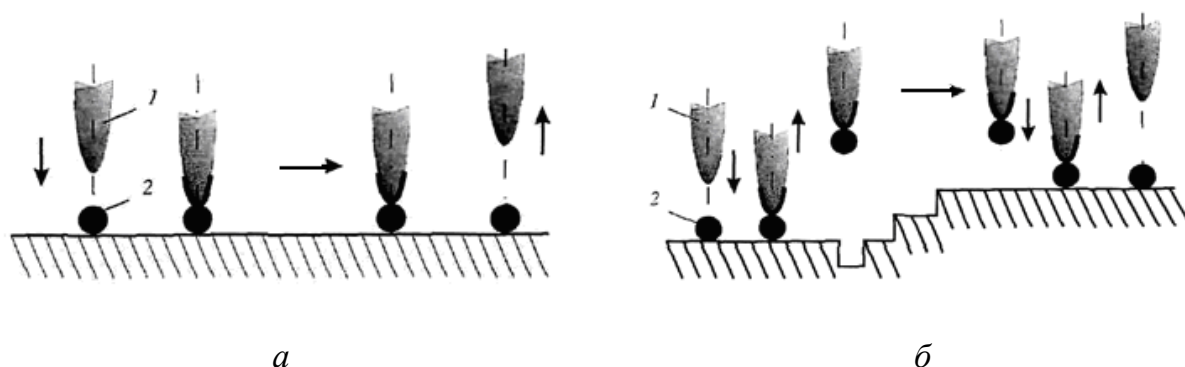


Рисунок 3.5 – Основные способы манипуляции атомами с помощью зонда СТМ:
а – горизонтальный; б – вертикальный

Сегодня с помощью основных инструментов нанотехнологий – СЗМ достигнуты существенные успехи по атомарной сборке путем захвата отдельных атомов и переноса их в заданную позицию, т.е. путем формирования поверхности с заданной структурой и свойствами.

Некоторые примеры формирования поверхностного слоя с помощью СЗМ (примеры «атомного дизайна») приведены на рис. 3.3, б-г.

Использование сканирующей зондовой микроскопии для локального переноса атомов является, по-видимому, единственным путем получения предельной миниатюризации при создании наноустройств.

С помощью СЗМ возможна манипуляция не только атомами, но и молекулами, в т.ч. биологическими, а также фуллеренами, углеродными нанотрубками.

Конструирование поверхности с помощью сканирующего зонда путем перемещения отдельных атомов или молекул при последовательном наращивании объекта весьма «элегантна» и демонстративна, применима при научных исследованиях, однако слишком дорога и длительна для промышленного

применения и построения массивного материала по атому. Поэтому СЗМ-манипуляции не могут пока считаться технологией, пригодной для крупномасштабного производства наноструктур.

Даже при сборке с нереально высокими скоростями $\sim 10^6$ ат/с потребуется $\sim 10^{17}$ с для построения горсти полезного материала.

Уникальные возможности СТМ для атомной сборки могут быть использованы в микроэлектронике (наноитографии), для записи информации на носитель и ее считывания, при сборке самовоспроизводимых биологических объектов или уникальных «наноелектронных схем» искусственного интеллекта, создания структур типа квантового загона, см. рис. 3.3, г, д, представляющих интерес для *фундаментальных физических исследований*.

Эти работы находятся в самой начальной стадии развития, и потребуется еще много усилий для доведения методов механосинтеза до уровня промышленного производства.

Возможности СЗМ при создании структур на атомно-молекулярном уровне не ограничиваются атомной сборкой. С помощью данных устройств, в частности, СТМ, возможно также использование других физических эффектов (например, локального разогрева, локальной пластической деформации, испарения отдельных атомов и их комплексов, т.е. массоперенос и т.д.).

Это позволяет реализовать *следующие методы создания (модификации) наноструктур*:

- ♦ *термополевой перенос*, т.е. переход частиц от более горячего тела к более холодному при сближении источника частиц и подложки на расстояния ≤ 5 нм в присутствии электрического поля);

- ♦ *механический метод (наноцарапание)*, основанный на осуществлении контакта между иглой и подложкой и формировании нанорельефа, т.е. использовании игольчатого электрода в качестве микромеханического инструмента, способного создавать на поверхности подложки углубления диаметром от 2 нм и глубиной от 2 до десятков нанометров;

- ♦ *метод полевой нанодеформации* – создание сильных электрических полей между иглой и подложкой с дополнительной стимуляцией локальным разогревом, обеспечивающий формирование локального рельефа;

- ♦ *метод изменения фазового состава* путем приложения сильного электростатического поля и протекания туннельного тока, обеспечивающий модификацию материала без изменения профиля его поверхности.

Все перечисленные методы зондовой нанотехнологии, реализуемые с атомарной точностью, включая атомарную сборку, перспективны, прежде

всего, для такого практического применения, как, например, формирование поверхности носителей информации путем топологических, химических и структурных локальных перестроек поверхности с предельно достижимой точностью $\sim 10^{-10}$ м.

Плотность записи информации, осуществленной с помощью методов СЗМ, оценивается как $10^{12} \dots 10^{14}$ бит/см², что существенно выше, чем плотность записи в цифровых лазерных дисках (10^8 бит/см²) и тем более в магнитных ($10^6 \dots 10^7$ бит/см²).

3.4. Самоорганизация и самосборка

В настоящее время идет интенсивный поиск новых принципов, технологий и методик, позволяющих создавать трехмерно упорядоченные структуры из нанообъектов на промышленном уровне.

Достаточно перспективными и реальными для практического применения являются технологии создания нанообъектов по принципу наращивания «снизу-вверх», основанные на явлении самосборки и принципе самоорганизации.

*Под **самосборкой** (self-assembly) понимают способность атомов и молекул при определенных условиях самопроизвольно соединяться в наперед заданные молекулярные образования.*

***Принцип самоорганизации** предполагает коллективное взаимодействие атомов с созданием сложных упорядоченных структур на более высоком иерархическом уровне организации, чем тот, который наблюдался в исходной системе (создание сложных упорядоченных структур из более простых). Самоорганизация включает взаимодействие и интеграцию, обуславливающие коллективное поведение.*

Самосборка, основанная на принципе самоорганизации, является идеальным вариантом создания материалов на атомно-молекулярном уровне, в том числе формирования поверхности с заданными свойствами.

Процесс самосборки структур на наноуровне основан на стремлении физической системы к термодинамическому равновесию, т.е. движущей силой процесса в данном случае является минимизация свободной энергии в системе наночастиц. Минимум энергии достигается при формировании объектов, подобных кристаллам, с той разницей, что роль атомов или молекулярных групп в таких образованиях играют наночастицы. Безусловно, отмеченная «самопроизвольность» инициируется технологом за счет определенного воздействия на систему.

В отличие от поэтапных методов организации системы при поэтапной сборке, которые рассматривались в п. 3.3, в данном случае воздействие направлено не на конкретную частицу (атом), а на все сразу. *Требуемую структуру не нужно выстраивать «вручную», помещая нанообъекты в требуемые точки пространства один за другим; создаваемые условия таковы, что нанообъекты делают это сами и одновременно.*

Самосборка достаточно широко распространена в природе (рост кораллов, ракушек, зубной эмали, формирование снежинок, опалов...). Структура всех тканей определяется их самосборкой из клеток, структура самих клеток определяется самосборкой из отдельных молекул и т.д.

Примером самоорганизующихся систем могут быть также шестиугольные пчелиные соты, коллективное поведение муравьев.

Механизм самосборки и самоорганизации наносистем в природе подтолкнул исследователей к попытке скопировать его принципы для построения искусственных наноструктур.

Интерес к процессам самосборки и самоорганизации частиц обусловлен, прежде всего, тем, что если сами по себе наночастицы представляют главным образом академический интерес, то их ансамбли – это потенциальные рабочие элементы определенных устройств. При этом открывается возможность создания принципиально нового поколения наноустройств, многоуровневая архитектура которых базируется именно на присущем наночастицам свойстве самопроизвольно объединяться в упорядоченные ансамбли.

Строительными элементами при самосборке являются уже не отдельные атомы («нанокирпичики»), а компоновочные элементарные блоки – наноблоки (нанокластеры), состоящие из группы связанных атомов или молекул с размерами до 100 нм. Это весьма важный момент, т.к. построение вещества на уровне атомной сборки, как уже указывалось, весьма неэффективно и требует достаточно длительного времени.

При этом *главной целью самосборки является создание из наноразмерных элементов макро- и мезоскопических структур.*

Предполагается, что именно наносборка станет предпочтительным методом создания больших наноструктурных массивов, таких, как компьютерные запоминающие устройства и логические схемы.

При самосборке наноконструктор вводит определенные наноблоки на поверхность или на ранее собранную наноструктуру. Затем молекулы выравнивают себя в определенных положениях, иногда формируя слабые связи,

например, водородные или Ван-дер-Ваальсовы, а иногда – сильные ковалентные связи, минимизируя общую энергию.

В зависимости от характера взаимодействия между частицами (электростатические, капиллярные, Ван-дер-Ваальсовы силы, биоспецифическое распознавание) и поставленной цели используют разные методы конструирования упорядоченных структур из наночастиц. При этом создают как двумерные, так и трехмерные ансамбли частиц, пористые структуры, агрегаты частиц специфической формы, композиционные материалы.

Подобно атомам в кристаллах, наночастицы (кластеры, «супер-атомы») также способны спонтанно собираться в упорядоченные агрегаты и формировать упорядоченные массивы.

Чем однороднее исходные наночастицы, тем “правильнее” их упаковка в массиве. Теория и эксперимент в этой области показывают, что структурно-упорядоченные материалы обладают характеристиками, существенно более высокими, чем аналогичные композиции с хаотичным расположением частиц. Кроме того, структурный порядок наночастиц в ряде случаев инициирует появление качественно новых свойств материала.

Именно на основе упорядоченных наноструктур возможно создание оптоэлектронных устройств, фотонных материалов, биосенсоров, носителей памяти нового поколения, ферромагнитных материалов и т.д.

Тип организации наночастиц и структура образующегося массива зависят от условий синтеза, диаметра частиц, природы внешнего воздействия на структуру.

Явления образования упорядоченных структур и самоорганизации происходят обычно как отклик сложной системы на сильное внешнее воздействие. Для создания особых условий, при которых в конкретной системе происходит самосборка, могут быть использованы гравитационное, электрическое или магнитное поле, капиллярные силы, игра на смачиваемости-несмачиваемости компонентов системы и другие приемы, рис.3.6.

Создавать «самоорганизующиеся» структуры можно не только с использованием однородных, но и разнородных наночастиц с определенным соотношением их размеров. Синтезированы двух- и трехмерные организованные массивы нанокристаллов Pt, Pd, Ag, Au, Fe, Co, сложные организованные структуры, подобные атомным решеткам кристаллических соединений, рис. 3.7.

Использование «модульной самосборки» разных по природе наночас-

тиц является основой новой технологии создания композитов из самых разных веществ и материалов.

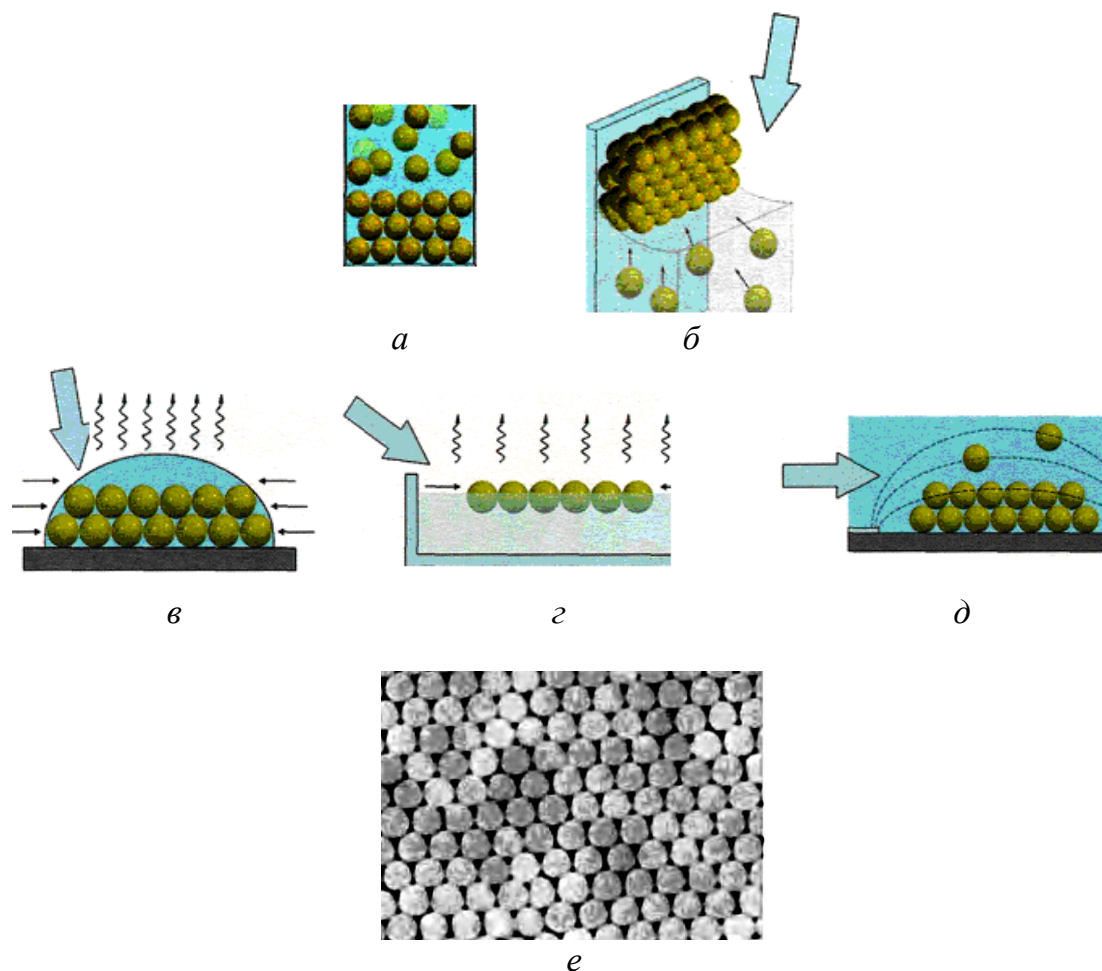


Рисунок 3.6 – Самосборка под действием гравитационного поля (*a*), капиллярных сил (*б*), сил поверхностного натяжения (*в,г*), электрического поля (*д*); *е* – упорядоченная структура, полученная самосборкой

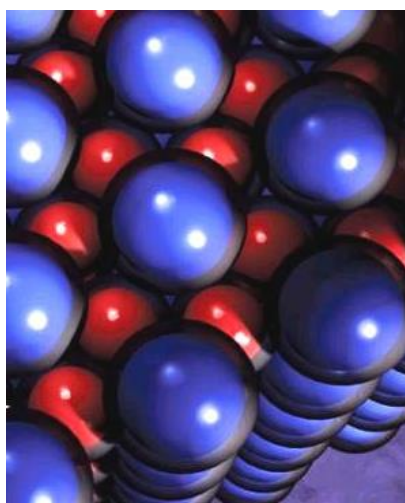


Рисунок 3.7 – Трехмерная наноструктура, сформированная в результате самосборки кластеров разного состава

Программное управление модульной самосборкой позволяет получать изделия заданной формы, что, безусловно, является весьма перспективным для практического применения с целью изготовления сложных по форме изделий, в том числе деталей машин и приборов.

Самосборка представляет собой основу принципиально новой перспективной технологии будущего – молекулярной электроники – направления, целью которого является создание электронных устройств, компьютеров, дисплеев на основе отдельных молекул.

Самособирающиеся структуры можно использовать также для формирования поверхностных слоев и материалов с требуемыми функциональными свойствами, например, с высокой коррозионной стойкостью, с высокими гидрофильными (хорошей смачиваемостью) или гидрофобными (плохой смачиваемостью) свойствами; с высокой износостойкостью, твердостью, с требуемыми электрическими и магнитными свойствами, с высокими каталитическими свойствами и т.д.

Немаловажным является возможность применения структур, полученных самосборкой, в биологии и медицине.

Некоторые примеры «самособранных» структур, имеющих прикладной характер, приведены на рис. 3.8.

Как уже указывалось, самосборка – это, пожалуй, самая важная из всех технологий нанопроизводства из-за ее универсальности, способности создавать структуры на различных масштабах длины и относительно низкой стоимости. Важно то, что получаемые самосборкой структуры имеют не только научный интерес, но и предполагают широкое практическое применение в различных областях.

Исследование и применение феномена самосборки признано ключевым направлением развития нанотехнологий и магистральным направлением технологического развития в целом.

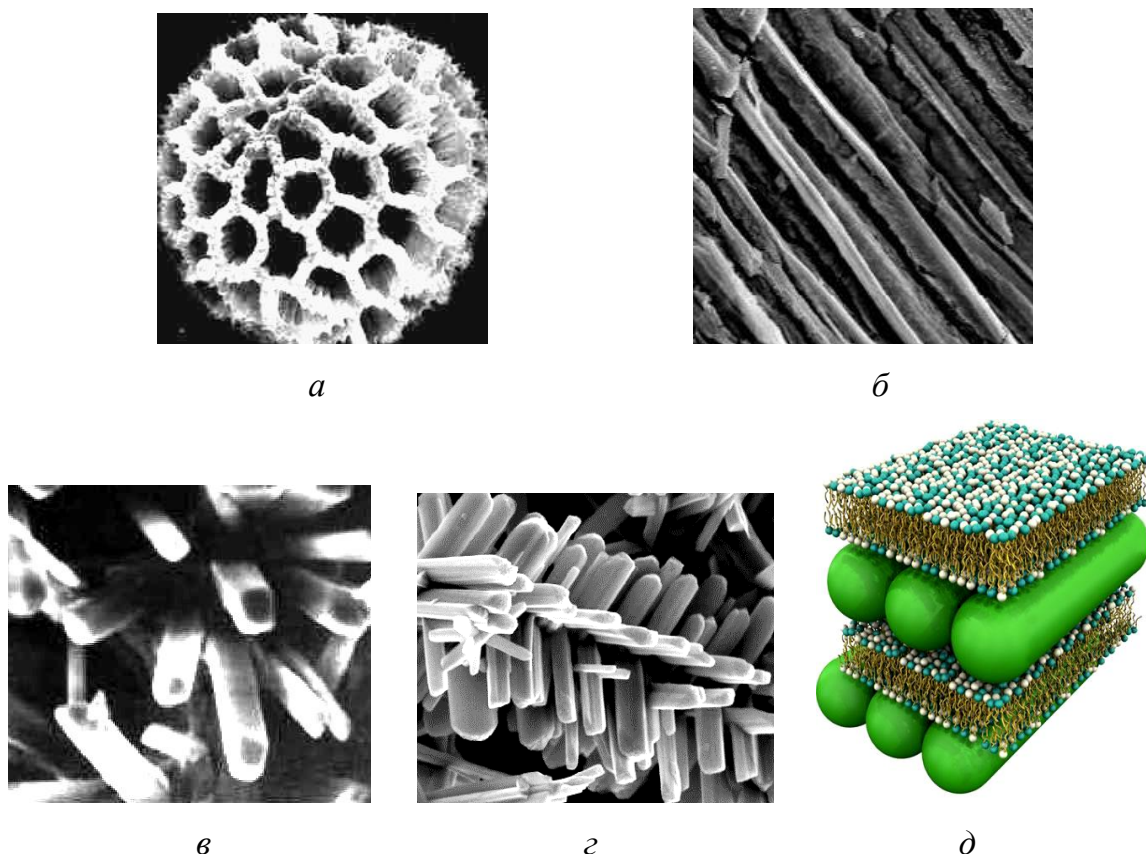


Рисунок 3.8 – Примеры структур, полученных самоорганизацией и самосборкой:
а – керамический носитель катализатора для различных химических процессов;
б – керамика с полыми каналами, которая может быть использована как компонент композита, как носитель катализатора, а так же как капиллярная среда для теплообменников; *в* – нитевидные кристаллы для создания высокопрочных композитов;
г – массив самоупорядоченных «ветвистых» нанокристаллов двух полупроводников с разным типом проводимости для создания термоэлектрических элементов;
д – слоистая биологическая структура, полученная на основе принципов самоорганизации и самосборки, для применения в биосенсорах и для точной доставки лекарственных препаратов

3.5. Принцип молекулярного распознавания в процессах самосборки

Фундаментальным принципом процессов самоорганизации и самосборки является **молекулярное распознавание** – *избирательная способность одной молекулы притягиваться к другой и связываться с ней за счет межмолекулярных (нековалентных) сил.*

Молекулярное распознавание является одним из основных понятий супрамолекулярной химии (химии «за пределами молекул»), а получаемые сложные ансамбли молекул называют супрамолекулярными структурами

(термины и основные понятия данного направления введены французским химиком Ж.-М. Леном в 1978 г., Нобелевская премия 1987 г.).

От обычного связывания между молекулами молекулярное распознавание отличается селективностью и основано на наличии у одной молекулы (рецептора) участка избирательного связывания с другой молекулой (лигандом, субстратом) по типу «хозяин-гость». Для этого рецептор и лиганд должны проявлять комплементарность, т.е. структурно и энергетически соответствовать друг другу.

Молекулярное распознавание как механизм «персональной идентификации» молекул предполагает хранение (на молекулярном уровне) и считывание (на супрамолекулярном уровне) информации. Именно поэтому оно играет важную роль в биологических системах (биосинтезе) и используется для создания таких сложных структур, как ДНК, белковые структуры и т.д.

Одним из наиболее перспективных направлений реализации молекулярного распознавания являются нанотехнологии, где данный принцип является инструментом конструирования наноразмерных структур и устройств на основе технологии «снизу-вверх». В результате получают функциональные объекты – слои, пленки, мембраны.

Основными достоинствами молекулярного распознавания в процессах самосборки наноструктур являются следующие:

- самопроизвольный, практически безбарьерный характер процессов самосборки;
- высокий выход конечного продукта;
- высокая монодисперсность;
- отсутствие катализаторов процесса, экстремальных температур и давлений;
- возможность создания «интеллектуальных» материалов.

3.6. Атомные кластеры как элементарные объекты самосборки

Целенаправленное формирование нового класса атомарно сконструированных макроструктур с высокой степенью упорядочения на основе явлений самосборки и самоорганизации предполагает использование в качестве элементарного объекта *наночастиц или нанокластеров*, которые являются уникальными образованиями и с научной, и с прикладной точки зрения.

Нанокластеры (от англ. *cluster* – пучок, рой, скопление; термин впервые введен в 1964 г.) как наноструктуры, состоящие из относительно небольшого количества атомов (от единиц до сотен тысяч), имеющие наноразмер во

всех трех направлениях, могут рассматриваться как самостоятельные единицы, обладающие определенными свойствами.

Являясь наиболее типичным представителем наноматериалов, атомные кластеры проявляют истинно наноразмерные эффекты, в том числе квантовомеханической природы, и свойства, не присущие тому же материалу в объеме.

Свойства кластера можно целенаправленно изменять при введении атомов других элементов.

Изолированные кластеры представляют интерес как элементы микроэлектронных приборов, катализаторы при проведении различных химических реакций, как наполнитель композиционных материалов, например, с полимерной матрицей, в медицине и косметологии и т.д.

Другой, достаточно важный аспект изучения данных атомных образований связан с тем, что они имеют огромный потенциал использования на практике, являясь *универсальной элементарной основой* для целого класса атомарно сконструированных материалов с широким спектром свойств.

Синтезировать наноматериалы из кластеров возможно либо за счет самоорганизации и самосборки, например, кристаллизации на наноуровне, либо принудительным путем, в частности, компактированием с применением высокого давления.

Особый прикладной интерес вызывает перспектива формирования наращиванием следующих типов наноструктур на основе кластеров: упорядоченных «самособранных» моно- и мультислоев, осажденных на подложках из широкого класса веществ; «самоорганизованных» наноструктур из кластеров; нанокомпозитов и т.д.

В указанные структуры кластеры проявляют новые, отличные от индивидуальных образований, «коллективные» свойства и эффекты.

3.6.1. Основные группы кластерных материалов

В зависимости от природы атомов кластеры могут быть металлическими, полупроводниковыми, состоящими из атомов инертных газов; возможно также формирование молекулярных кластеров. К кластерным образованиям также относят квантовые структуры – квантовые точки, проволоки; фуллерены, нанотрубки; биологические макромолекулы.

Металлические наночастицы имеют обычно правильную форму – октаэдров, кубооктаэдров, икосаэдров и т.д., рис. 3.9.



Рисунок 3.9 – Возможные формы металлических наночастиц

В металлических кластерах может быть реализован как ковалентный, так и металлический тип связи.

Обычно кристаллическая структура наночастицы такая же, как и у объемного материала, но с несколько отличающимся параметром решетки.

К некоторым «аномальным» свойствам металлических кластеров по сравнению с объемным материалом можно отнести следующие: более низкие значения температуры плавления по сравнению с массивным телом; несовпадение точки плавления с точкой замерзания; возможность отрицательной теплоемкости (при сообщении некоторого количества теплоты их температура падает за счет перестройки структуры); проявление в зависимости от размера диэлектрических, полупроводниковых свойств или свойств проводимости; аномально высокая реакционная способность; отличие химических реакций с одним и тем же реагентом по сравнению с объемным состоянием.

Физико-химические свойства кластеров (цвет, реакционная способность, стабильность, магнитные свойства) в значительной мере зависят от количества атомов N , составляющих кластер, которое может рассматриваться в качестве критического параметра, соответствующего проявлению «наномасштабности». Кроме фундаментального интереса, данное свойство имеет большой потенциал практического применения, позволяя выбирать свойства материала путем варьирования размеров частицы.

Размерами кластеров можно управлять при их синтезе, например, за счет изменения температуры или времени роста.

Наличие определенной периодичности в зависимости характеристик кластеров от числа образующих их атомов является основанием для попыток создания электронной и геометрической таблицы кластеров по аналогии с Периодической системой элементов Д.И. Менделеева. Некоторые исследователи называют количество атомов в кластере третьей координатой таблицы Менделеева.

При формировании металлических нанокластеров чаще всего встречаются образования, состоящие из определенного числа атомов. Это означает, что подобные структуры наиболее устойчивы, стабильны. Данные числа называют «магическими», рис. 3.10.

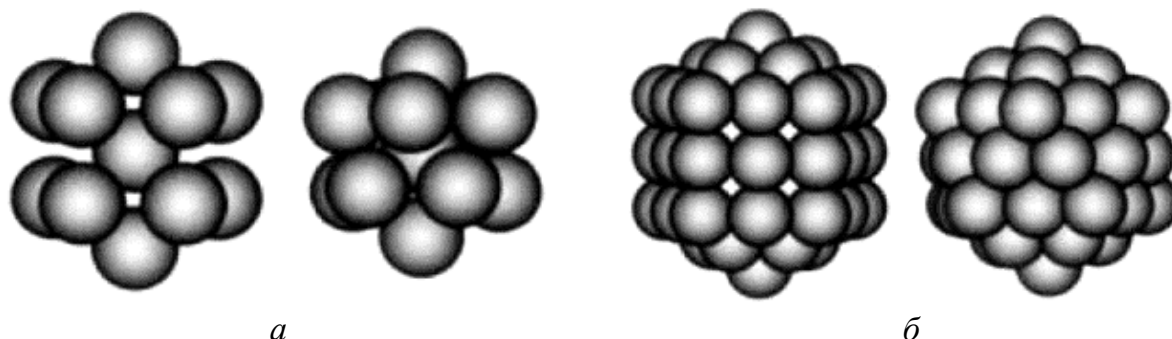


Рисунок 3.10 – Атомные кластеры с числом атомов («магическими» числами) 13 (а) и 55 (б)

Одним из наиболее интересных свойств металлических кластеров является наличие магнитных свойств у наночастиц, состоящих из немагнитных атомов.

Размер кластера, при котором исчезают его замечательные свойства и происходит переход к традиционным свойствам объемного материала, не является величиной фиксированной и зависит от контролируемой характеристики.

Аналогично металлическим, **полупроводниковые кластеры** демонстрируют свойства, отличные от объемных веществ, состоящих из тех же атомов.

Например, это проявляется в отношении оптических свойств: при уменьшении размеров частиц их спектры поглощения смещаются в сторону уменьшения длин волн.

При воздействии электромагнитного излучения, например, лазерного луча, происходит фрагментация (дробление) частиц, размер которых зависит от исходного размера кластера, интенсивности и длины волны светового излучения.

Кроме кластеров, состоящих из атомов металлов, полупроводников, возможны также **кластерные структуры, состоящие из атомов инертных газов**, например, аргона, криптона, ксенона, рис. 3.11.

Атомы инертных газов с полностью заполненными электронными оболочками слабо взаимодействуют между собой с помощью сил Ван-дер-Ваальса (сил межмолекулярного взаимодействия, действующих на больших расстояниях – от $5 \dots 8$ до 100 \AA).

При описании таких частиц применима модель твердых шаров.

Энергия связи, т.е. энергия, затрачиваемая на отрыв атома от такой наночастицы, в данных кластерах меньше, чем в металлических или полупроводниковых, поэтому они существуют при температурах не выше 10...100 К.

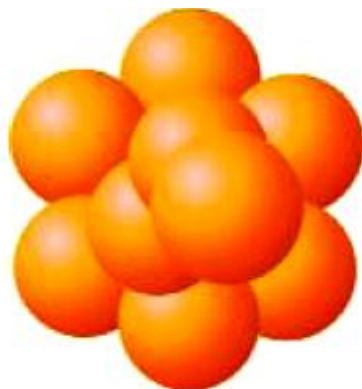


Рисунок 3.11 – Наночастица из 16-ти атомов аргона

Аналогично металлическим кластерам, для частиц инертных газов также характерны магические числа, т.е. определенное количество атомов, при котором они сохраняют стабильность (например, для аргона, ксенона это 13, 16, 19, 25, 55, 71, 87 и 147 атомов).

Кластеры могут состоять не только из атомов, но и из молекул – так называемые *молекулярные кластеры*. Один из наиболее распространенных примеров – кластеризованная вода, в которой отдельные молекулы связаны водородными связями, рис. 3.12.

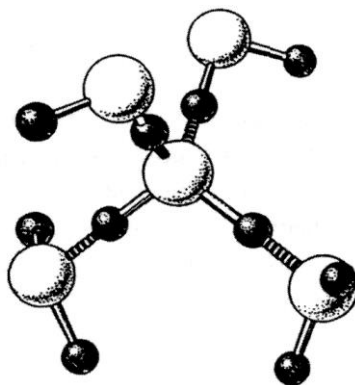


Рисунок 3.12 – Кластер из пяти молекул воды (большие сферы – атомы кислорода, малые – водорода)

При нормальной температуре 80 % молекул воды связано в кластеры, а при ее повышении кластеры диссоциируют на отдельные молекулы.

Данные объекты являются предметом изучения в настоящее время. Предполагается, что их свойства отличны от свойств традиционных веществ.

3.6.2. Методы получения кластеров

Существует достаточно большая группа различных методов получения изолированных атомных кластеров – **физических**, основанных на испарении атомов с поверхности материала при облучении лазерным лучом или пучком заряженных частиц (электронов, ионов) с большой кинетической энергией; **химических**, основанных на восстановлении, разложении соединений, в том числе в жидких средах.

Например, для получения металлических кластеров возможно применение метода лазерного испарения в потоке инертного газа, рис. 3.13, а.

Высокоинтенсивный лазерный луч направляется на исходный образец (металлический стержень), см. рис. 3.13, а, вызывая испарение атомов с поверхности металла, которые затем уносятся потоком подаваемого несущего газа (например, гелия) через сопло.

Расширение потока приводит к его охлаждению, конденсации и образованию кластеров металла, которые далее через сепаратор направляются в специальный прибор – масс-спектрометр, позволяющий определить их распределение по массам, то есть по числу частиц в кластере.

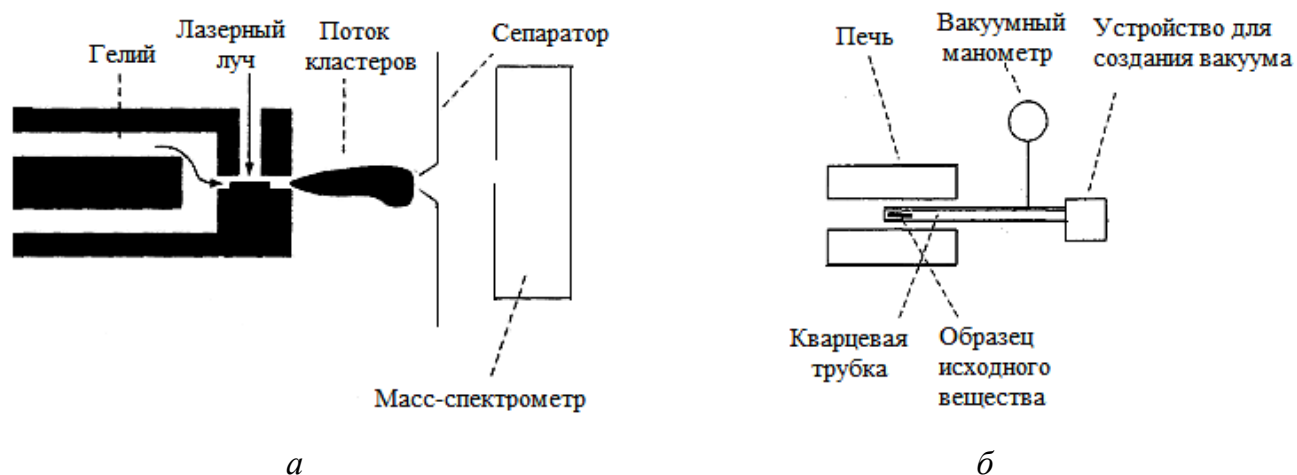


Рисунок 3.13 – Схемы установок для получения металлических атомных кластеров:

а – получение кластеров лазерным испарением (физический метод);

б – получение кластеров термолизом (химический метод)

Методы химической группы являются наиболее перспективными в плане крупномасштабного производства атомных кластеров.

На рис. 3. 13, б представлен процесс термоллиза, т.е. разложения при высокой температуре твердых веществ, содержащих катионы металлов, молекулярные анионы или металлоорганические соединения.

Исходное вещество (например, нитрид лития LiN_3) помещается в кварцевую трубку, в которой создан вакуум, см. рис. 3.13, б, и нагревается до температуры $\sim 400^\circ\text{C}$. При температуре около 370°C нитрид разлагается с выделением газообразного азота N_2 , что можно определить по увеличению давления в вакуумированном пространстве с помощью манометра. Падение давления до первоначального уровня означает, что весь азот удален. Оставшиеся атомы лития объединяются в кластеры, минимальный размер которых составляет ~ 5 нм.

Наличие таких частиц обнаруживается с помощью различных методов, например, электронного парамагнитного резонанса.

3.7. Технологии формирования поверхностных слоев с атомарной точностью

Примером формирования поверхностных слоев с высочайшей (атомарной) точностью являются «поверхностные» технологии (технологии обработки поверхности и создания модифицированных слоев), которые можно условно разделить на две группы: *технологии, основанные на физических и химических процессах осаждения из паровой фазы (PVD и CVD)*, см. п. 7.5.

Одной из разновидностей метода *PVD* является термическое испарение в вакууме.

Впервые этот метод был использован для осаждения тонких слоев металла еще в XIX в., однако широкое распространение получил во второй половине XX в. в связи с созданием более совершенного вакуумного оборудования.

Метод заключается в испарении металла при его нагреве в вакууме ($10^{-3} \dots 10^{-5}$ Па), т.е. переводе его в паровую фазу с последующим осаждением на подложку. В зависимости от источника нагрева получили распространение следующие варианты метода: электротермический нагрев (прямое пропускание тока или нагрев в специальном тигле), нагрев в индукторе, испарение за счет электродугового разряда, нагрев лазерным или электронным лучом.

Для создания покрытия из сплавов и соединений испарение каждого компонента проводят из отдельного источника.

К достоинствам метода могут быть отнесены относительная простота оборудования и контроля процесса, к недостаткам — низкая адгезия к подложке вследствие малой энергии осаждающихся атомов и молекул и

высокая чувствительность к наличию на поверхности подложки посторонних пленок и загрязнений.

В качестве технологий создания поверхностных наноструктур широко применяют *модифицированные пленочные технологии*, позволяющие выращивать плоские молекулярные монослои (пленки толщиной в одну молекулу) с атомарной точностью.

Более того, осаждая монослой за монослоем, можно создавать однородные по площади *нанослои*, сложные *гетероструктуры* (выращенные на подложке слоистые структуры с толщиной каждого слоя в несколько нанометров и точностью до долей атомного монослоя), а также квантоворазмерные структуры – квантовые ямы, проволоки, точки, см. далее п. 3.8.

Один из современных и перспективных методов создания монослоев – *молекулярно-лучевая эпитаксия – МЛЭ (Molecular Beam Epitaxy – MBE)*, представляющая собой усовершенствование способа осаждения металлических пленок испарением в вакууме, в основе которой лежит управляемая конденсация атомов на поверхности подложки.

Под эпитаксией понимают ориентированный рост одного монокристалла на поверхности другого (подложки), т.е. наследование растущим кристаллом структуры подложки (от греч. *epi* – на, над и *taxis* – расположение, порядок). При этом физико-химические свойства наращиваемого эпитаксиального слоя существенно отличаются от свойств подложки.

Метод МЛЭ основан на испарении и конденсации вещества из молекулярных или атомных пучков в сверхвысоком вакууме ($\sim 10^{-9} \dots 10^{-7}$ Па).

Упрощенная схема установки для проведения молекулярно-лучевой эпитаксии представлена на рис. 3.14.

Для осаждения эпитаксиальных слоев используется управляемое испарение элементов (с помощью резистивного нагрева, т.е. нагрева джоулевым теплом, или испарения электронным лучом) из одного или нескольких источников – ячеек основных компонентов пленки 4 и легирующих примесей 5.

Поверхность подложки 2 (полупроводниковой, диэлектрической) обрабатывается несколькими молекулярными пучками одновременно; эпитаксия осуществляется на подложке в результате реакции между молекулярными пучками различной интенсивности и состава.

Управление составом основного материала и легирующих примесей осуществляется с помощью заслонок 3, перекрывающих тот или иной поток.

Температура подложки в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии поддерживается относительно низкой (на уровне 600...800 °C). Этого впол-

не достаточно, чтобы атомы и молекулы смогли мигрировать по поверхности, образуя кристаллическую решетку.

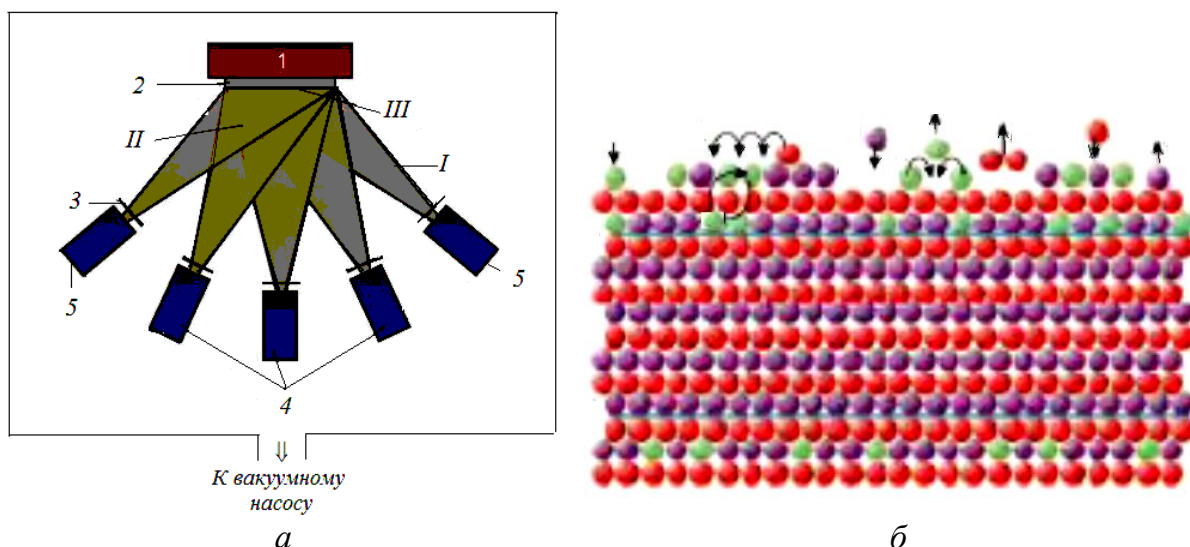


Рисунок 3.14 – Схема установки молекулярно-лучевой эпитаксии (а) и схема роста пленки путем «атомной укладки» (б):

I – зона генерации молекулярных пучков; *II* – зона смешивания испаряемых элементов; *III* – зона кристаллизации на подложке;

1 – блок нагрева; *2* – подложка; *3* – заслонка отдельной ячейки;

4 – ячейки основных компонентов пленки;

5 – ячейки легирующих примесей

Сверхвысокий вакуум и малая скорость поступления атомов (примерно $10^{14} \dots 10^{15}$ атомов в секунду) приводят к эпитаксиальному росту пленок посредством *практически монослойного заполнения растущей поверхности*.

Важной особенностью молекулярно-лучевой эпитаксии является недостижимая другими методами высокая точность контроля химического состава и толщины эпитаксиальных слоев.

Таким образом, *молекулярно-лучевая эпитаксия позволяет «сконструировать» эпитаксиальный слой нужного химического состава и кристаллической структуры из отдельных «кирпичиков» – атомов и молекул.*

Нанослойные покрытия и структуры на их основе с точно заданными геометрическими размерами, высокими электрическими и оптическими свойствами применяются в микро- и наноэлектронике, опто- и акустоэлектронике, в устройствах интегральной оптики, в вычислительной технике и других областях, основной тенденцией развития которых является использование функциональных объектов малых размеров.

3.8. Квантовые ямы, проволоки, точки

Важнейшими наноструктурами, формирование которых предполагает реализацию процессов самосборки на атомно-молекулярном уровне, представляющими интерес как с научной, так и с прикладной точки зрения, являются квантовые ямы, проволоки, точки, обладающие достаточно выраженными квантовыми свойствами.

Последовательность этих структур при уменьшении размеров для прямоугольной геометрии, а также геометрические области квантования показаны на рис. 3.15.

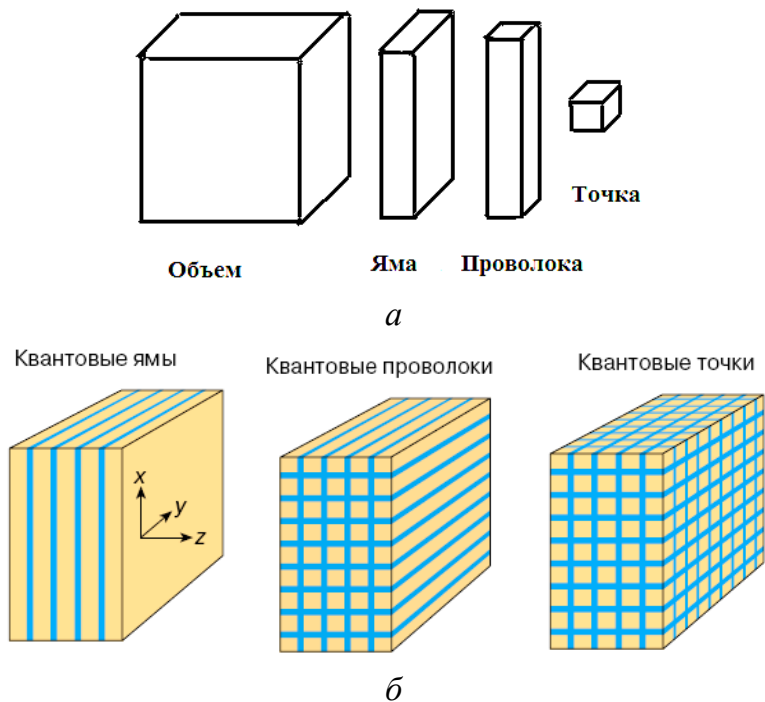


Рисунок 3.15 – Последовательность прямоугольных наноструктур (а) и геометрические области квантования в квантоворазмерных структурах (б)

Используя методы «зонной инженерии» и «инженерии волновых функций», с помощью самоорганизации и самосборки нанокластерных образований можно конструировать квантоворазмерные структуры (квантовые точки, проволоки, ямы) с заданным электронным спектром и требуемыми оптическими, электрическими и другими свойствами, которые весьма перспективны для приборных применений.

♦ **Квантовые точки** (*quantum dot*), см. рис. 3.15, рис. 3.16 – изолированные нанообъекты, в которых движение носителей заряда квантовано во всех трех направлениях (0D – объекты).

Пространственное ограничение движения носителей заряда благодаря полной локализации приводит к квантоворазмерному эффекту, выражающе-

муся в дискретной структуре электронных уровней, вследствие чего квантовые точки иногда называют «искусственными атомами». Т.е. наблюдается аналогия с поведением электронов в атоме, движущихся только по определенным, четко заданным орбитам.

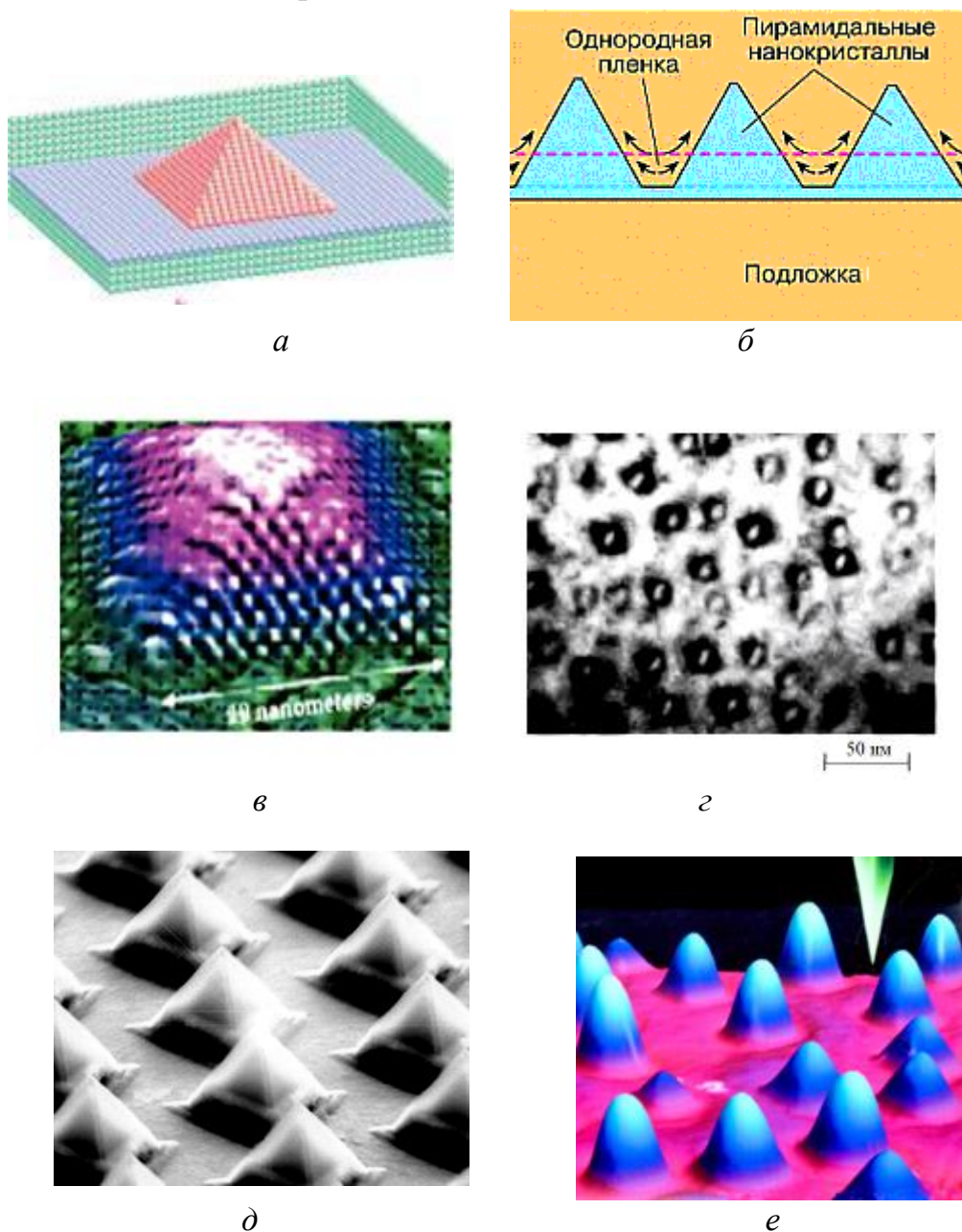


Рис. 3.16 - Квантовые точки:

а – модель квантовой точки; *б* – формирование квантовых точек методом МЛЭ; *в* – изображение квантовой точки (германий на кремнии), полученное с помощью АСМ; *z* – изображение неупорядоченного массива квантовых точек (InAs в матрице GaAs) – ПЭМ; *д* – упорядоченный массив квантовых точек из GaAs; *е* – «атомный пейзаж» из квантовых точек

От количества электронов в «искусственном атоме» (квантовой точке) зависят проявляемые свойства.

Характеристики квантовой точки можно изменять в достаточно широких пределах, что позволяет получать структуры с нужными и удивительными свойствами, аналогов которых не существует в природе.

Основными методами создания квантовых точек являются молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ), см. п. 3.7, коллоидный синтез, а также техника прецизионной литографии, см. далее п. 3.9.

Например, методом МЛЭ при существенном отличии параметров элементарных ячеек подложки и осаждаемого слоя можно добиться роста пирамидальных квантовых точек, см. рис. 3.16.

Подобные структуры образуются спонтанно самосборкой в течение весьма короткого времени (несколько секунд) за счет взаимодействия атомов (при достаточном их количестве), осажденных на поверхность подложки (например, InAs/GaAs, Ge/Si) с помощью вакуумной пленочной технологии.

С помощью процессов самосборки и самоорганизации возможно формирование массивов упорядоченных квантовых точек с плотностью $10^{10} \dots 10^{11} \text{ см}^{-2}$.

Контроль параметров процесса синтеза («выращивания») позволяет получать квантовые точки определенных размеров и с заданными характеристиками.

Квантовые точки являются сравнительно «молодым» объектом исследования, но уже вполне очевидны большие перспективы их использования.

С практической точки зрения квантовая точка представляет собой электронное устройство, способное «захватывать» электроны и удерживать их в малом пространстве, т.е. можно управлять движением отдельных электронов, что открывает огромные возможности по дальнейшей миниатюризации электронных устройств и снижению их энергопотребления.

Реальными применениями подобных квантоворазмерных структур являются дисплеи нового поколения, квантовые компьютеры. Необычные оптические свойства квантовых точек уже используются в тех областях, где требуются перестраиваемые люминесцентные свойства. Например, в оптоэлектронике, системах безопасности, в биологических исследованиях, в медицинской диагностике.

♦ **Квантовые проволоки** (иногда их называют "квантовыми нитями") – системы, в которых движение носителей заряда квантовано в двух направлениях, т.е. образец мал в двух измерениях и имеет большие размеры в

третьем направлении, см. рис. 3.15. Это одномерные нанобъекты ($1D$ – объекты).

♦ **Квантовые ямы** (*quantum well*) – системы, в которых имеется размерное квантование движения носителей заряда в одном направлении (движение частицы ограничено по одной координате), т.е. в данном случае размеры образца в одном измерении лежат в нанометровом диапазоне, а в двух других остаются большими, см. рис. 3.15.

По своей сути к квантовым ямам относятся двумерные нанобъекты ($2D$ - объекты), т.е. тонкие пленки, см. п. 3.7, адсорбированные моно- и поли-слои на поверхности раздела фаз.

Приборные применения данных квантоворазмерных структур: высоко-частотные полевые транзисторы, резонансные туннельные диоды, лазеры, источники света среднего ИК-диапазона, детекторы ИК-излучения, логические элементы и устройства сверхплотной записи информации, высокочувствительные датчики различных физических величин и т.д.

3.9. Прецизионная литография

Получение квантоворазмерных структур (квантовых ям, проволок, точек) возможно не только с помощью реализации концепции «снизу-вверх» (т.е. путем самоорганизации и самосборки), но и с помощью противоположной концепции «сверху-вниз».

Примером подобной технологии является метод **прецизионной литографии**, который, аналогично рассмотренным ранее приемам, представляет собой *метод искусственной nanoорганизации*.

Литография (дословный перевод с греч. – «пишу на камне») предполагает процесс формирования структур любого размера, включая наноразмерные, путем переноса «изображения» с одной структуры на другую, рис. 3.17.



Рисунок 3.17 – Схема процесса переноса изображения методом литографии

Литография является методом подготовки поверхности путем использования некоего шаблона, см. рис. 3.17, который определяет свойства конечного образца; достаточно широко применяется при изготовлении

интегральных микросхем в микроэлектронике путем создания топологического рисунка на поверхности монокристаллических кремниевых пластин.

Наиболее простая методика создания нано-и микроструктур – оптическая литография – похожа на процесс печати фотографий. На подложку, например, кремниевую, наносится светочувствительное вещество – фоторезист, которое изменяет структуру под действием излучения, рис. 3.18, *а*.

На маску (пластинку с прорезями, служащую шаблоном и изготовленную из материала, не пропускающего излучение), направляется пучок фотонов, попадающий на резист. В засвеченных областях резист меняет состав или структуру, а в затененных – остается без изменения, см. рис. 3.18, *б*.

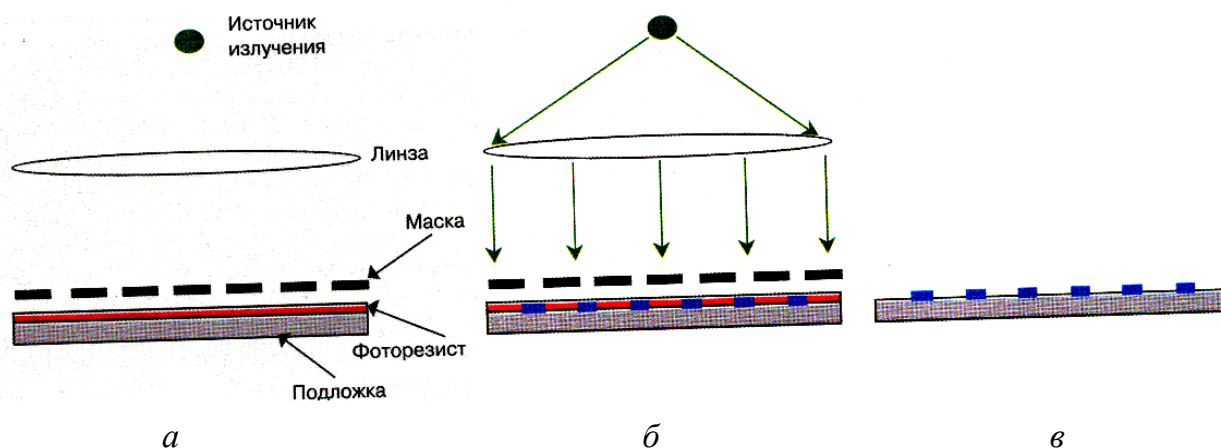


Рисунок 3.18 – Принципиальная схема литографии

Далее часть резиста вытравливается, при этом другая часть остается без изменения, создавая на подложке рельефный рисунок, соответствующий рисунку шаблона-маски, см. рис. 3.18, *в*.

Разрешающая способность метода оптической литографии в основном определяется длиной волны используемого излучения и размером элементов маски.

Необходимость уменьшения размеров элементов микроэлектроники накладывает ограничения на длину волны используемого излучения, поэтому методы современной прецизионной литографии основаны на использовании в качестве источника излучения рентгеновских лучей или пучка электронов (рентгеновская, электронно-лучевая литография).

Метод прецизионной литографии на примере получения квантовой точки (или проволоки) из квантовой ямы состоит в следующем, рис. 3.19.

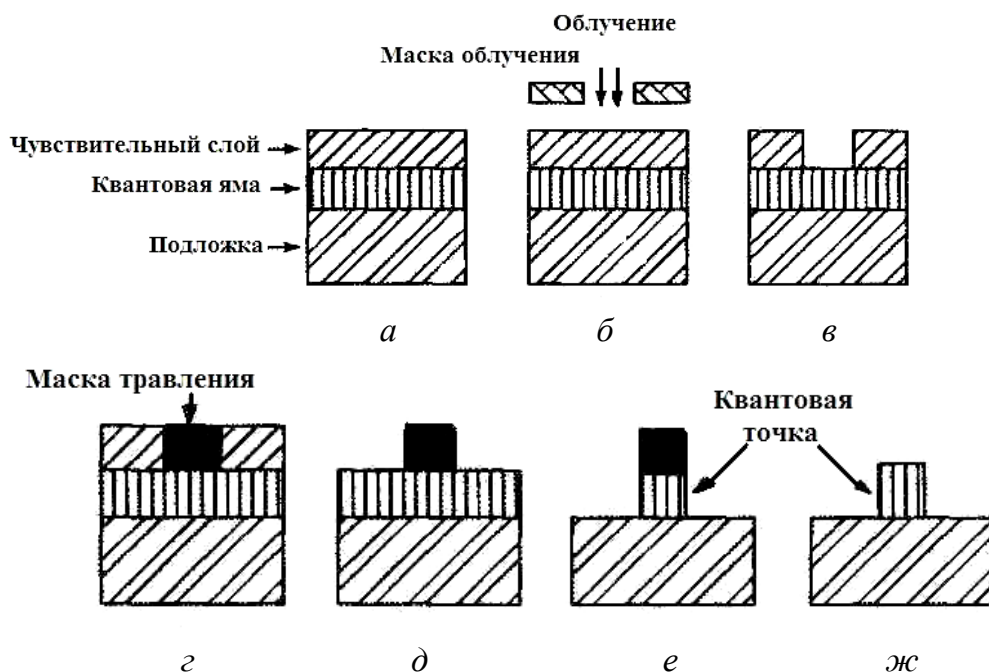


Рисунок 3.19 – Этапы формирования квантовой точки (или проволоки) методом электронно-лучевой литографии

Образец с квантовой ямой, которая получена, например, методом молекулярно-лучевой эпитаксии, см. рис. 3.19, а, покрывается слоем вещества, чувствительного к конкретному виду излучения (фоторезиста). В качестве радиационно-чувствительного слоя при облучении электронным лучом (электронно-лучевая литография) используют полимер, например, полиметилметакрилат $[C_5 O_2 H_8]_n$.

Затем образец облучают (экспонируют) в области желаемого расположения наноструктуры электронным лучом либо через маску (шаблон), рис. 3.19, б, либо путем сканирования электронного луча.

Облучение химически модифицирует незащищенные части чувствительного слоя таким образом, что они становятся растворимыми в специально подобранном проявителе. Следующая стадия – удаление облученных участков слоя с помощью химического травления, рис. 3.19, в.

Далее в образовавшееся углубление наносится маска для травления, рис. 3.19, г и удаляется оставшаяся часть слоя, рис. 3.19, д.

После этого химическим травлением удаляются незакрытые маской участки слоя, составлявшего изначально квантовую яму, и остается квантовая структура, покрытая маской для травления, рис. 3.19, е.

Наконец, удаляется маска травления и остается требуемая квантовая структура – квантовая точка, рис. 3.19, ж, или проволока.

В качестве источника лучевого воздействия в методе литографии, кроме электронного луча и рентгеновского излучения, могут быть применены пучки ионов или нейтральных атомов и т.д.

С помощью прецизионной литографии можно получать и более сложные квантовые структуры, чем ямы, точки, проволоки, например, многослойные структуры квантовых ям или массивы квантовых точек, рис. 3.20, которые позволяют достичь нового уровня свойств.

На рис. 3.20 показан переход четырехслойной конструкции квантовых ям с помощью литографии в массив квантовых точек из 6-ти столбиков, в каждом из которых уложены 4 квантовые точки. Изготовление квантовых точек в данном случае происходит путем их поперечного «вырезания» из структуры с квантовыми ямами.

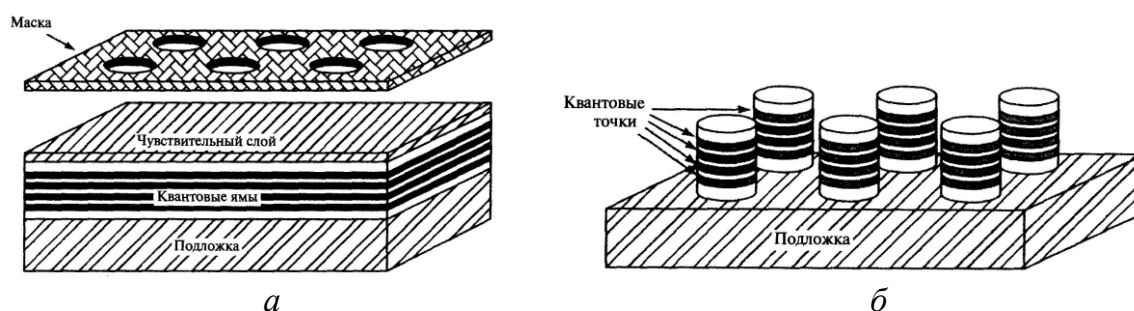


Рисунок 3.20 – Формирование массива квантовых точек методом литографии:

а – четырехслойная конструкция из квантовых ям на подложке, покрытая радиационно-чувствительным слоем;

б – массив квантовых точек, полученный из квантовых ям

Полученные структуры на основе многослойных квантовых точек более эффективны для различных приборов и устройств по сравнению с исходной структурой в виде квантовых ям. Примеры применения: диоды, мощные генераторы, каскадные лазеры среднего и дальнего диапазонов и т.д.

3.10. Выводы

1. Нанотехнологическое производство основано на двух подходах – восходящем и нисходящем.

2. Более перспективный восходящий подход базируется на получении материалов, объектов и устройств с заранее заданными функциональными свойствами путем последовательного управляемого «наращивания» из отдельных атомов и молекул и может быть реализован различными методами –

атомно-молекулярной сборкой с помощью сканирующей зондовой микроскопии, самоорганизацией и самосборкой кластерных структур, «поверхностными» технологиями и т.д.

3. Элементарными объектами нанотехнологии, позволяющими искусственно конструировать функциональные материалы и устройства с заранее заданными структурой и свойствами, т.е. реализовать наноуровневый этап интегрированных генеративных технологий, являются атомы, молекулы, атомные кластеры и частицы, нанопорошки, нанослойные покрытия, нанотрубки и фуллерены, квантовые ямы, проволоки, точки.

4. Технология механосинтеза, т.е. конструирование структур атомно-молекулярной сборкой путем локального переноса атомов с помощью сканирующей зондовой микроскопии является технологией предельно достижимой точности и миниатюризации при создании материалов и устройств, однако не пригодна для крупномасштабного производства вследствие низкой производительности и высокой стоимости получаемых изделий.

5. Перспективными и вполне реальными для практического применения являются технологии создания нанообъектов по принципу «снизу-вверх», основанные на явлениях «модульной» самосборки и самоорганизации кластерных наноструктур.

6. Важнейшими восходящими технологиями нанотехнологического производства, обеспечивающими формирование поверхностных слоев с атомарной точностью и заданными свойствами, являются технологии, основанные на физических и химических процессах осаждения из паровой фазы (*PVD* и *CVD*).

7. Наиболее высокая точность контроля химического состава и толщины создаваемых поверхностных нанослоев достигается в методе молекулярно-лучевой эпитаксии, позволяющем «конструировать» слой из отдельных атомов и молекул.

8. Данная технология также является основной при создании уникальных квантовых структур – квантовых точек, проволок, ям, являющихся основой для создания нового поколения электронных устройств.

9. Для получения указанных квантовых структур (в том числе многослойных, в виде готовых массивов) как метод искусственной наноорганизации может быть также применена технология, основанная на нисходящем подходе, – прецизионная литография.

3.11. Вопросы для самостоятельного контроля

1. В чем сущность восходящего и нисходящего подходов в практике нанотехнологического производства?
2. Каковы особенности восходящего подхода как безотходного молекулярного дизайна изделия?
3. Назовите основные элементарные объекты и основные механизмы нанотехнологического конструирования?
4. Дайте характеристику механосинтеза с помощью СЗМ как метода предельной миниатюризации при создании наноматериалов, нано-объектов, наноустройств.
5. Какую роль играют процессы самосборки в создании материалов и устройств на атомно-молекулярном уровне?
6. В чем заключается принцип молекулярного распознавания в процессах самосборки?
7. Что представляют собой нанокластеры как элементарный объект нанотехнологий и каковы особенности конструирования материалов на их основе?
8. Опишите основные группы кластерных материалов.
9. Какие методы применяют для получения кластеров?
10. Укажите основные технологии формирования поверхностных слоев с атомарной точностью.
11. В чем сущность метода молекулярно-лучевой эпитаксии, каковы его возможности при создании нанослоев?
12. Что представляют собой квантовые ямы, проволоки, точки, где они применяются?
13. Дайте характеристику метода прецизионной литографии как метода искусственной наноорганизации.

4. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

4.1. Особенности вещества наносистем

Вещество наносистем по сравнению с традиционными объектами с микроскопическими характеристическими размерами имеет следующие особенности:

- ◆ нанометровый размер кристаллитов;
- ◆ дискретный характер атомно-молекулярной структуры;
- ◆ высокую долю поверхностных атомов;
- ◆ множество границ раздела;
- ◆ квантовые закономерности поведения;
- ◆ доминирование над процессами искусственного упорядочения явлений самоупорядочения и самоорганизации;
- ◆ увеличение быстродействия протекания разнообразных процессов в наносистеме;
- ◆ потенциальную многофункциональность;
- ◆ предпосылки к минимизации, снижению энергоемкости, материалоемкости изготовления изделий и т.д.

Основными причинами проявления указанных и других особенностей в условиях наномира являются:

- ◆ дополнение обычных физико-химических представлений, включающих понятия «состав-свойства», понятиями «размер», «самоорганизация»;
- ◆ особая роль размера частиц как активной термодинамической переменной;
- ◆ изменение соотношения вклада поверхности частиц и их объема в различные процессы при переходе к наносистемам;
- ◆ энергетическая, полевая и «вещественная» неравновесность поверхности, охватывающая значительные объемы наночастиц;
- ◆ усиление роли различных видов размерных эффектов из-за значительной площади границ раздела;
- ◆ проявление в условиях больших коллективов энергетически активных наночастиц нетрадиционных механизмов упорядочения, пластичности;
- ◆ энергетическая и пространственная доступность транспорта заряда, энергии, обусловленная малыми характеристическими размерами частиц и особым характером их упорядочения.

Фундаментальные исследования явлений, происходящих в структурах с размерами менее 100 нм, дали начало развитию новой области знаний, ко-

торая, очевидно, в обозримом будущем внесет революционные изменения в технологии XXI века.

Подобным структурам соответствует такое состояние вещества, когда в их поведении проявляются и доминируют принципиально новые явления, в числе которых квантовые эффекты, статистические временные вариации свойств и их масштабирование в зависимости от размеров структур, преобладающее влияние поверхности, отсутствие дефектов в объеме монокристаллов, значительная энергонасыщенность, определяющая высокую активность в химических реакциях, процессах сорбции, спекания, горения и т.п.

Эти явления наделяют наноразмерные частицы и структуры уникальными механическими, электрическими, магнитными, оптическими, химическими и другими свойствами, которые открывают дверь в принципиально новую область манипулирования материей с применениями, трудно представляемыми в обычной ситуации.

На протяжении многих лет принципиальной основой материаловедения служили следующие свойства материала: химический состав, реальная структура (т.е. дальний и ближний порядок в расположении атомов, а также номенклатура дефектов), температура. В последние десятилетия к ним добавился характерный размер частицы или элемента структуры.

Именно размерные эффекты определяют многие уникальные свойства наночастиц и наноматериалов. Для различных характеристик (механических, электрических, магнитных, химических, квантовых и т.д.) критический размер элемента структуры, при котором наблюдается «аномалия» свойств, может быть различным, как и характер изменений (равномерный или неравномерный).

Например, электропроводность, область прозрачности, магнетизм и некоторые другие свойства начинают зависеть от размера частицы при уменьшении кристалла вещества до размеров 10...20 нм и менее. Характер изменения свойств при переходе к нанодиапазону также может быть разным – с максимумом характеристики, с насыщением, с осциллирующими характеристиками, рис. 4.1.

Благодаря варьированию и комбинации состава, размерных параметров наноструктуры возможно получение материалов с характеристиками, которые не имеют аналогов в рамках существующих классических методик и подходов.

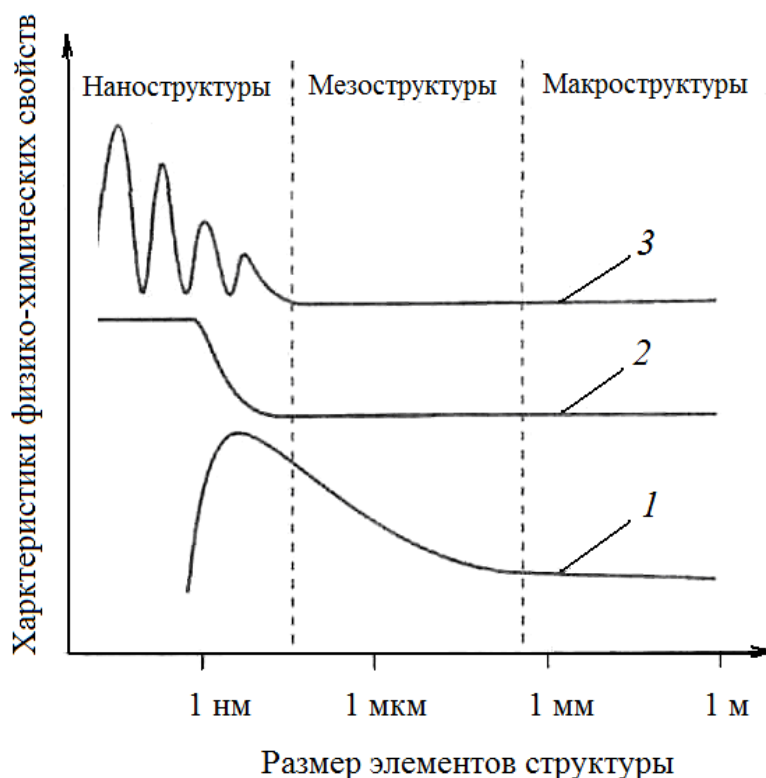


Рисунок 4.1 – Характер изменения физико-химических характеристик материала в зависимости от размера структуры:

1 – кривая с максимумом; 2 – кривая с насыщением;
3 – осциллирующее изменение свойств

4.2. Структурные особенности наноматериалов

Существенные изменения свойств наноматериалов по сравнению с традиционными аналогами связаны, в первую очередь, с особенностями их структурного состояния.

♦ При переходе от макрообъемов к нанообъектам происходит *изменение соотношения поверхностных и объемных атомов материала.*

Для наночастиц доля атомов, находящихся в тонком поверхностном слое (его толщину принимают, как правило, равной ~ 1 нм, что соответствует 2...3 атомным слоям для большинства металлов), по сравнению с мезо- и микрочастицами заметно возрастает.

До определенного размера частиц доля поверхностных атомов мала, их вкладом можно пренебречь. У наночастиц свойства поверхностных атомов становятся определяющими, рис. 4.2.

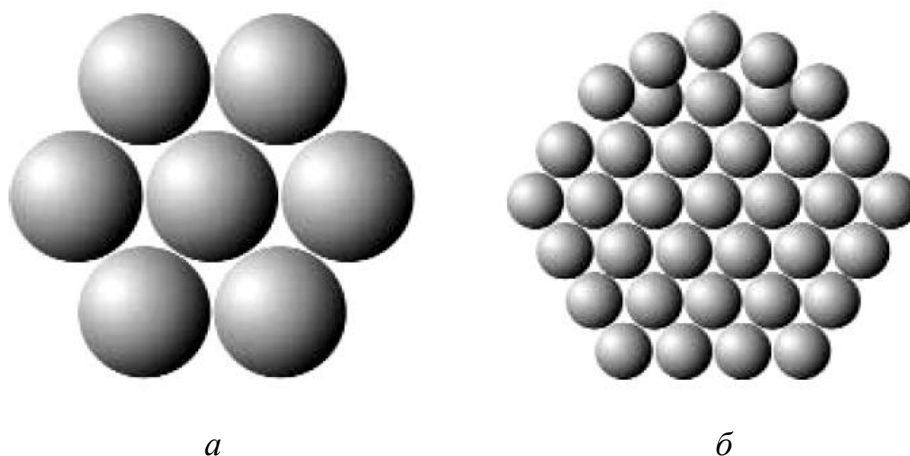


Рисунок 4.2 – Схема расположения атомов в наночастице (а) и в объемном материале (б)

Доля приповерхностных атомов a пропорциональна отношению поверхности S частицы к ее объему V : $a \sim S/V$. Если обозначить характерный размер частицы как R и принять, что частицы имеют сферическую форму, то по мере уменьшения их размера все большая доля атомов оказывается на свободных поверхностях: $a \sim S/V \sim R^2/R^3 \sim 1/R$.

Получаем следующие соотношения между диаметром зерна (частицы) и объемной долей поверхностного слоя:

диаметр зерна (частицы), нм.....	100	50	25	20	10	6	4
объемная доля поверхностного слоя, %.....	6	12	24	30	60	100	150.

Таким образом, в нанокристаллических материалах, начиная с диаметра зерна 6 нм, объем поверхностного слоя становится больше объемной доли кристаллов.

Положения атомов вблизи поверхности отличны геометрически и физически от положений, занимаемых атомами в массе кристалла.

Поверхностные атомы обладают свойствами, отличными от объемных, поскольку они связаны с «соседями» по-иному, нежели в объеме (изменяется координационное число, симметрия локального окружения и т.д.).

У поверхностных атомов, в отличие от находящихся в объеме твердого тела, задействованы не все связи с соседними атомами. Для атомов находящихся на выступах и уступах поверхности, ненасыщенность связей еще выше. В результате в приповерхностном слое может произойти атомная реконструкция и возникновение другого порядка расположения атомов, что приводит к искажениям кристаллической решетки и даже к изменению ее типа.

В общем случае поверхностные атомы находятся на более близких расстояниях друг от друга, чем атомы в объеме кристаллической решетки, обладают повышенным запасом энергии.

Поверхность даже самого идеального кристалла может считаться большим двумерным или даже объемным дефектом и служит стоком (почти бесконечной емкости) для большинства дефектов кристаллического строения, в первую очередь, вакансий и дислокаций. При малых размерах частиц этот эффект заметно возрастает, что может приводить к выходу большинства структурных дефектов на поверхность и очистке материала наночастицы от дефектов структуры и химических примесей.

Установлено, что процессы деформации и разрушения протекают в тонком приповерхностном слое с опережением по сравнению с внутренними объемами кристаллического материала, что во многом определяет механические свойства (прочность, пластичность).

Еще одним аспектом является проявление тонких физических эффектов, связанных со специфическим характером взаимодействия электронов со свободной поверхностью. Появляются аномалии поведения электронов, квазичастиц (фононов, плазмонов, магнонов) и других элементарных возбуждений, которые влекут за собой изменение физических свойств наноструктурных систем по сравнению с массивными материалами.

Все это вместе взятое существенным образом изменяет механические, электрические, оптические и другие свойства и позволяет рассматривать приповерхностный слой как некое новое состояние вещества.

Если количество вещества на поверхности и в объеме становится соизмеримым, то роль поверхности как более активной составляющей существенно возрастает.

Для наноматериалов весь материал «работает» как приповерхностный слой.

♦ Поскольку свойства наноразмерных частиц во многом определяются поверхностными эффектами, то для массивного объекта, состоящего из конгломерата наночастиц, его свойства будут определяться эффектами, возникающими на границах наночастиц. «Аномалии» свойств наноматериалов, прежде всего, объемных (компактных), обусловлены также тем, что при уменьшении размера зерна увеличивается протяженность поверхностей раздела и их вклад в механизмы прочности и пластичности материала.

В структуре наноматериалов выделяют относительно слабо искаженные центральные части зерен («внутризеренную фазу») и сильно искаженные зоны вдоль границ зерен шириной порядка нескольких нанометров («зерно-границную фазу»), рис. 4.3. Количественное соотношение данных зон становится существенным при нанометровом масштабе зерен (менее 100 нм).

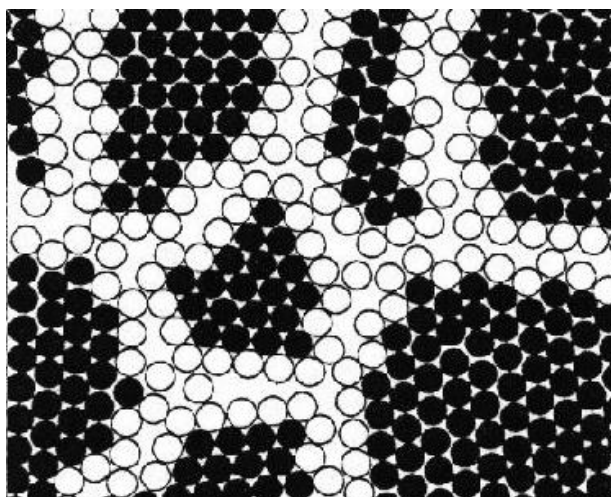


Рисунок 4.3 – Модель строения нанокристаллического материала

Зависимость объемной доли границ раздела (межзеренных границ, границ тройных стыков – линий встречи трех зерен) от размера зерна приведена на рис. 4.4.

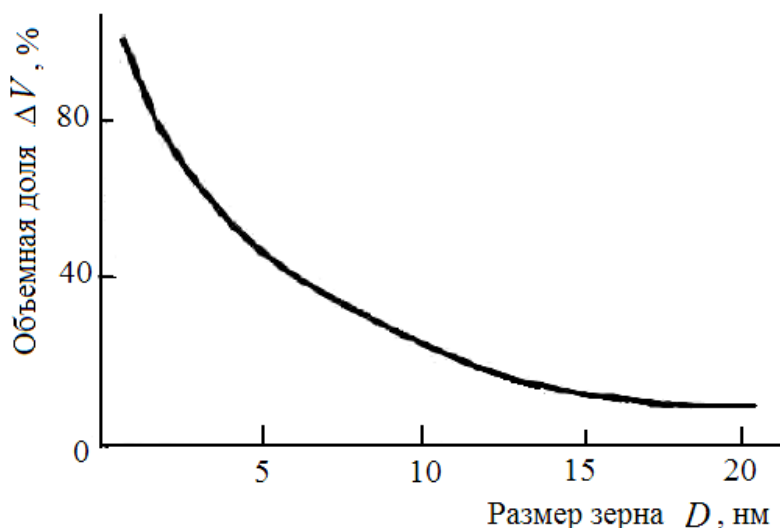


Рисунок 4.4 – Зависимость объемной доли границ раздела от размера зерна

Так, с уменьшением размера зерна от 1 мкм до 2 нм объемная доля межзеренного вещества увеличивается от 0,3 % до 90 %.

Созданы особые структурные модели зерен и их границ в наноструктурных материалах. Главным в них является представление о неравновесных границах зерен с предельно высокой плотностью практически всех видов дефектов (вакансий, примесных атомов, дислокаций и т.д.), высокой избыточной энергией и дальнодействующими упругими напряжениями. Неравновесность границ зерен вызывает возникновение высоких значений напряжений и искажения кристаллической решетки, появление значительных смещений атомов, вплоть до потери дальнего порядка.

Свойства становятся существенно зависимыми от строения границ зерен: ширины приграничной зоны, в которой параметр решетки отклоняется от стандартного значения, разориентации зерен и границ, дефектности границ, величины свободного объема.

♦ Одна из причин специфики свойств наноматериалов – *совпадение размеров кристаллитов с «характерными» размерами для различных физических явлений и свойств*, поскольку «характерные» размеры лежат в диапазоне $10^{-9} \dots 10^{-7}$ м, соответствующем средним размерам атомов и молекул в обычных материалах.

Так, при рассмотрении любого процесса переноса (протекания электрического тока, теплопроводности, пластической деформации и т.д.) носителям приписывают некоторую эффективную длину свободного пробега R_f . Если размер частицы вещества $R \gg R_f$, рассеяние (или захват и гибель) носителей происходит в объеме и слабо зависит от геометрии объекта. При $R < R_f$ ситуация радикально меняется и все характеристики переноса начинают сильно зависеть от размеров образца.

В связи с этим правомерно ожидать влияние различных размерных эффектов на свойства наночастиц или наноструктур, размеры которых соизмеримы или меньше, чем характерный корреляционный масштаб того или иного физического явления или характерная длина, фигурирующая в теоретическом описании какого-либо свойства или процесса.

♦ В размерном интервале 1...100 нм *наночастицы находятся на границе квантового и классического микромиров*, и это метастабильное состояние во многом также определяет исключительный комплекс физико-химических свойств.

Многие физические явления в наномасштабе обусловлены волновой природой частиц (например, электронов), поведение которых подчиняется законам квантовой механики.

Если объект имеет атомарный масштаб в одном, двух или трех направлениях, его свойства могут резко отличаться от объемных для того же материала из-за проявления в поведении квантовых закономерностей. Например, когда хотя бы один из размеров объекта становится соизмеримым с длиной волны де Бройля для электронов λ_B , вдоль этого направления начинается размерное квантование.

Волны де Бройля связаны с любой микрочастицей и отражают их квантовую природу. Для металлов $\lambda_B = 0,1 \dots 1$ нм, для полупроводников $\lambda_B \sim 100$ нм.

Таким образом, определение наноструктурного состояния, см. п. 1.1, может быть конкретизировано и представлено с учетом изложенных выше особенностей, рис. 4.5.

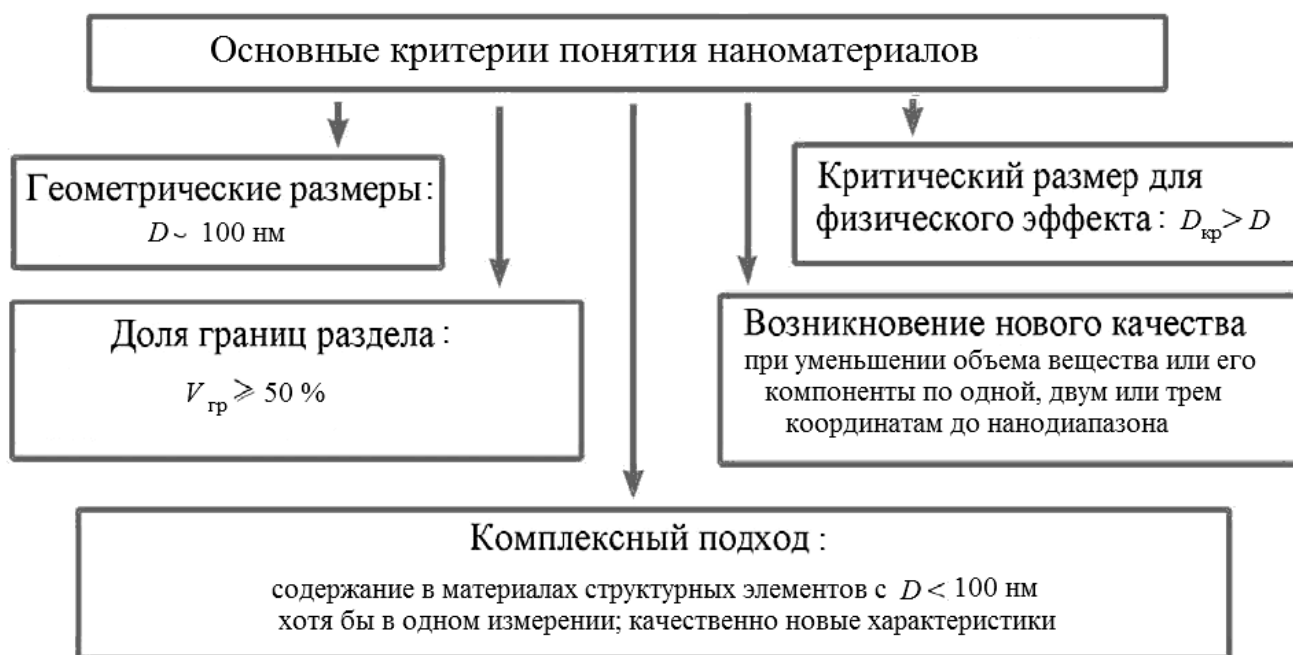


Рисунок 4.5 – Основные критерии, определяющие наноструктурное состояние

В обобщенном виде основные структурные и физические аспекты специфики наноматериалов, определяющие аномалию их характеристик, приведены на рис. 4.6.

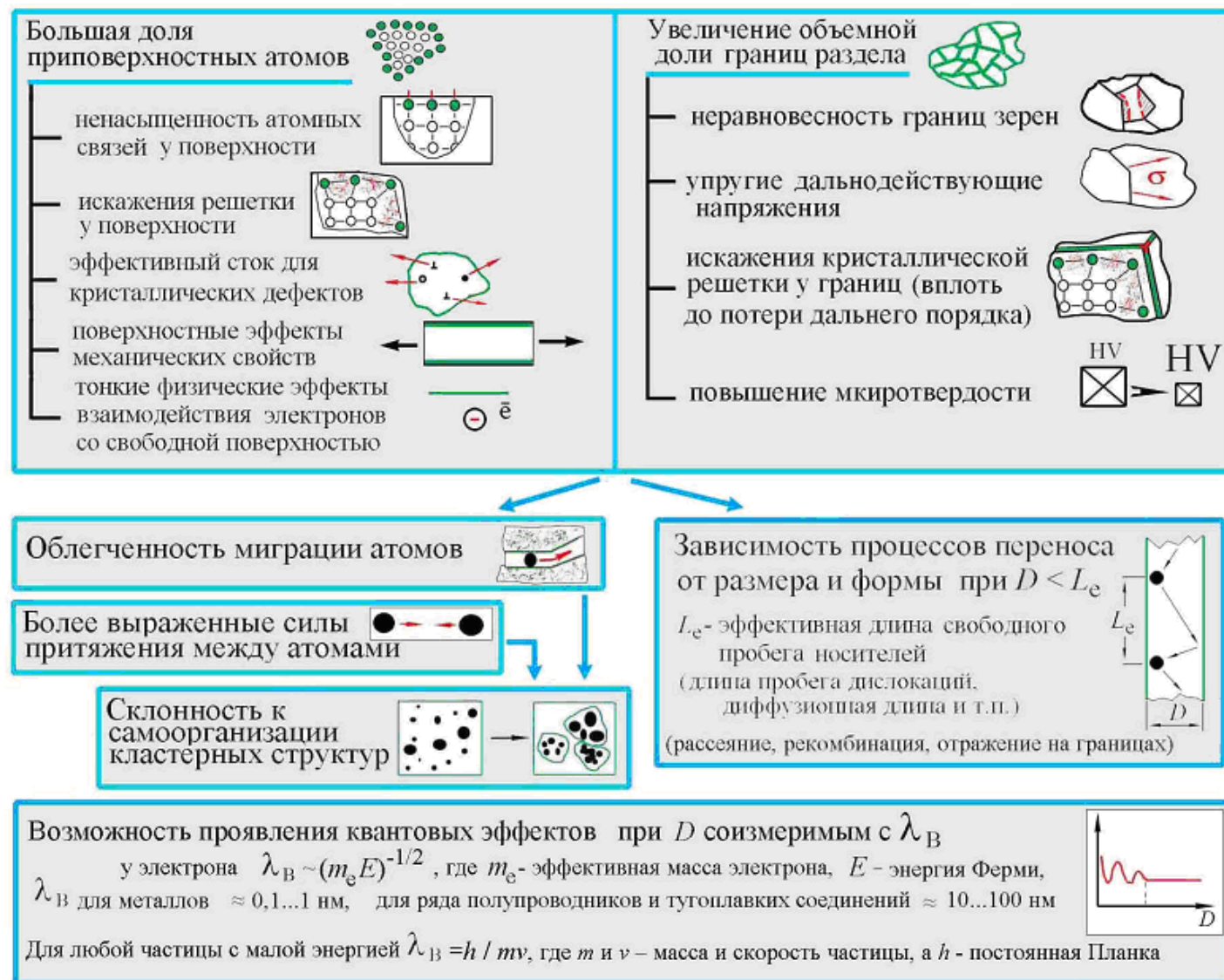


Рисунок 4.6 – Структурные и физические причины специфики наноматериалов по сравнению с традиционными аналогами

4.3. Физические свойства

Особенностью наноматериалов является совпадение размеров наночастиц с «характерными» (критическими) размерами для многих физических явлений и свойств. Если размер частиц меньше определенной для каждого свойства характеристической длины, возможно появление новых физических свойств.

По сравнению с обычными материалами в наноматериалах изменяются такие фундаментальные характеристики, как модуль упругости, удельная теплоемкость, температура плавления, коэффициент диффузии, магнитные и электрические свойства. Становится иной физическая сущность многих процессов.

Изменение некоторых размерно зависимых свойств наноматериалов как отклик на уменьшение размера зерна до нанодиапазона приведен в табл. 4.1.

Таблица 4.1 – Размерная зависимость некоторых характеристик физических свойств материалов

Свойства	Отклик материала на уменьшение размера
Термические	Понижение температуры фазовых переходов, в т.ч. температуры плавления
Кинетические	Аномально высокие значения коэффициентов диффузии
Тепловые	Повышение теплоемкости, понижение теплопроводности
Электрические	Более высокое удельное электросопротивление металлов, более высокая электропроводность керамики, возможность сверхпроводимости углеродных нанотрубок
Магнитные	Возрастание магнитной проницаемости, супермагнетизм

Далее более детально рассмотрим изменения некоторых физических свойств при уменьшении размера элементов структуры до нанодиапазона.

- *Изменение температуры плавления в зависимости от размера частиц* – один из первых эффектов в наноматериалах, который привлек внимание исследователей. При переходе к наноразмерному состоянию происходит существенное снижение температуры плавления $T_{пл}$. В зависимости от материала и размера элементов наноструктуры уменьшение $T_{пл}$ может составлять сотни градусов по шкале Кельвина.

Например, $T_{пл}$ золота составляет обычно 1340 К, переход к наноразмерному состоянию вызывает существенное снижение этого параметра, рис. 4.7; при размере зерен ~ 2 нм температура плавления золота составляет 400 К, т.е. снижается почти на 1000 К. Уменьшение температуры плавления наблюда-

ется также у других металлов (Sn, Pb, Cu, Al, Bi), у некоторых химических соединений.

Размерная зависимость $T_{пл}$ сказывается на диаграммах состояния с участием наноконпонентов, на температуре фазовых превращений.

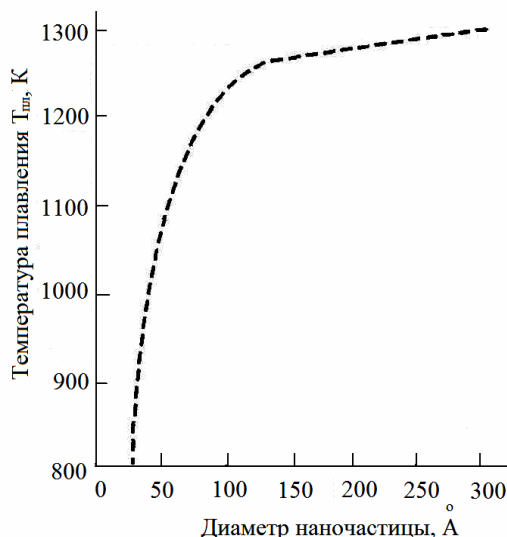


Рисунок 4.7 – Зависимость температуры плавления наночастиц золота от размера зерна

- Уменьшение элементов структуры до нанокристаллических размеров существенно изменяет диффузионные процессы.

Например, коэффициент граничной диффузии в наноматериалах значительно выше, чем в крупнозернистых аналогах (на 3 порядка и более), что позволяет их легировать нерастворимыми или слабо растворимыми в обычных условиях элементами за счет более развитой зеренной структуры.

Повышается также коэффициент самодиффузии.

- Для многих металлов в наноструктурном состоянии наблюдается повышение теплоемкости и увеличение коэффициента термического расширения, уменьшение теплопроводности, температуропроводности.

- Нанометровый размер приводит к изменению электропроводности материалов. Удельное электросопротивление металлических наноматериалов (например, Fe, Cu, Ni, Pd, а также сплавов на их основе) существенно повышается вследствие рассеяния электронов на границах зерен, а диэлектрическая проницаемость снижается при уменьшении размера зерна.

Неметаллические материалы, например, керамические, проявляют более высокие значения электропроводности по сравнению с обычным состоянием.

Наноструктуры на основе углерода демонстрируют широкий диапазон электрических свойств – от диэлектрических до сверхпроводимости: один и

тот же материал (углеродные нанотрубки) при различном воздействии, например, легировании или изменении геометрии может быть диэлектриком, проводником, сверхпроводником.

- *Размерная зависимость характерна и для магнитных свойств наноматериалов – коэрцитивной силы, остаточной намагниченности, магнитосопротивления.* В частности, с уменьшением размера зерна до нанометрового диапазона наблюдается рост коэрцитивной силы, магнитосопротивления.

- Физические аспекты специфики наноматериалов, включая возможность проявления квантовых эффектов, определяют особые электронные свойства частиц с размерами порядка квантовой длины волны носителей проводимости (электронов, дырок) и позволяют создавать особые квантово-размерные структуры – квантовые ямы, проволоки, точки.

4.4. Химические свойства

Существуют многочисленные экспериментальные свидетельства наличия у веществ в наноразмерном состоянии отличных от макро- и микро-структурных аналогов химических свойств.

Можно выделить следующие особенности их проявления:

- ▼ *Большинство методов синтеза приводит к получению наночастиц в неравновесном метастабильном состоянии,* что, с одной стороны, усложняет их изучение и практическое использование в нанотехнологических процессах, а, с другой, позволяет осуществлять необычные и невозможные в равновесных условиях химические превращения.

- ▼ *Наночастицы представляют собой системы, обладающие избыточной энергией и высокой химической активностью.* Частицы размером ~ 1 нм практически без энергии активации вступают в процессы агрегации и в реакции с другими химическими соединениями, в результате которых получают вещества с новыми свойствами. «Запасенная» энергия таких объектов определяется некомпенсированностью связей поверхностных и приповерхностных атомов.

В частности, аномально высокую реакционную способность проявляют металлические нанокластеры.

Углеродные кластеры (фуллерены), обладая высокой электроотрицательностью (способностью в соединениях притягивать к себе электроны), выступают в химических реакциях как сильные окислители. Присоединяя к себе радикалы различной химической природы, данные наночастицы могут образовывать широкий класс химических соединений с разнообразными физико-химическими свойствами (магнитными, электрическими, оптическими).

▼ Большая кривизна поверхности наночастиц и изменение характера связи атомов на поверхности приводит к изменению их химических потенциалов. Вследствие этого *существенно иной будет растворимость и каталитическая, в том числе биокаталитическая, способность наночастиц и их компонентов.*

▼ Высокая удельная поверхность (в расчете на единицу массы) наноматериалов *увеличивает их способность к адсорбции* (т.е. поглощению веществ из растворов или газов), *капиллярные свойства* (способность втягивать внутрь жидкости под действием сил поверхностного натяжения).

Например, углеродные нанотрубки имеют высокие сорбционные характеристики (поглощают водород, азот, кислород, пары воды, углекислый газ, органические примеси из водных растворов и т.д.) и являются своеобразными высокочастотными аккумуляторами и нанофильтрами; проявляют капиллярные эффекты (в том числе по отношению к расплавам или растворам металлов – железа, никеля, кобальта, свинца и т.д.).

▼ Для многих наноструктурных материалов (покрытий, объемных материалов) характерна *повышенная стойкость к окислению*, что объясняется большим количеством границ зерен и высокими скоростями диффузии, и *высокая коррозионная стойкость.*

4.5. Механические свойства

При различных схемах испытаний наноструктурные материалы (в частности, металлы Fe, Cu, Ti, Ni, Ag, Pd и другие) демонстрируют значительно более высокие по сравнению с традиционными аналогами значения многих характеристик механических свойств – предела текучести, временного сопротивления, твердости, ударной вязкости, усталостной прочности и т.д., рис. 4.8... 4.10; табл. 4.2...4.5.

Высокие механические характеристики механических свойств наноструктурных материалов обусловлены, прежде всего, малыми размерами их зерен и большой объемной долей, занимаемой границами зерен.

Последнее вносит существенный (иногда определяющий) вклад в пластическую деформацию. Высокие прочность и твердость нанокристаллических материалов также обусловлены особенностями влияния ансамблей границ зерен на процессы разрушения при механической нагрузке.

Например, трещины в механически нагружаемых нанокристаллических материалах обычно формируются на границах зерен, нанокристаллические размеры которых приводят к очень высоким значениям критического напряжения для их образования.

Одним из важнейших механических свойств материалов, как известно, является прочность, которая определяется химическим составом и реальной атомарной структурой, т.е. наличием определенной кристаллической решетки (или ее отсутствием) и всем спектром ее несовершенств.

Высоких прочностных показателей можно добиться двумя прямо противоположными способами: снижая концентрацию дефектов структуры (в пределе приближаясь к идеальному монокристаллическому состоянию) или, наоборот, увеличивая ее вплоть до создания мелкодисперсного нанокристаллического или аморфного состояния, рис. 4.8.

Один из основных механизмов упрочнения в этом случае обусловлен эффектом скопления дислокаций вблизи препятствий, которыми при уменьшении размеров зерен являются их границы.

Оба пути широко используют в современном физическом материаловедении, и в обоих направлениях существовавшие до недавних пор пределы преодолены на основе использования наноматериалов, см. рис. 4.8.



Рисунок 4.8 – Схематическая зависимость прочности от плотности атомарных дефектов в материале

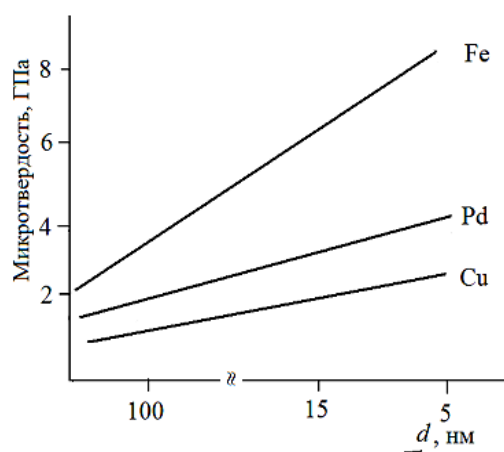


Рисунок 4.9 – Влияние размера зерна на микротвердость материалов

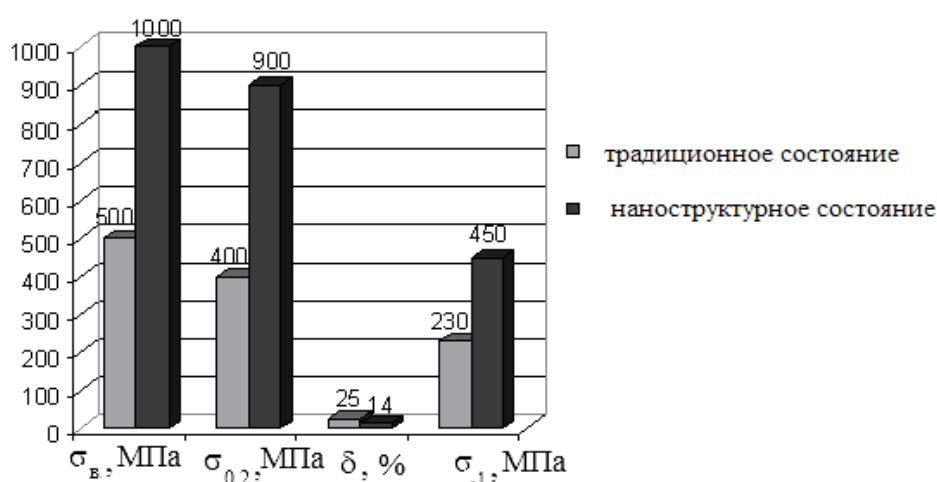


Рисунок 4.10 – Механические свойства технически чистого титана с традиционной и наноструктурой

Таблица 4.2 – Усредненные механические свойства некоторых объемных материалов в крупно- и нанокристаллическом состоянии

Материал		Предел прочности (временное сопротивление) σ_B , МПа	Предел текучести σ_B (условный предел текучести $\sigma_{0.2}$), МПа	Микротвердость, HV, МПа
Медь техническая М1	КК	200	60	600
	НК	850	350	1250
Титан технический ВТ1-0	КК	430	360	1700
	НК	1000	690	2500
Деформируемый титановый сплав ВТ6	КК	1050	980	3270
	НК	1500	1460	-
Сталь высоколегированная коррозионностойкая 12Х18Н10Т	КК	550	240	2000
	НК	-	1340	-

КК – крупнокристаллическое состояние;
НК – нанокристаллическое состояние

Таблица 4.3 – Механические свойства углеродных нанотрубок

Материал	Модуль Юнга E , ТПа	Предел прочности (временное сопротивление) σ_B , ГПа
Углеродные однослойные нанотрубки	1,3...1,8	45
Углеродные многослойные нанотрубки	0,6...1,3	7
Сталь высокопрочная	0,2	2...3

Таблица 4.4 – Прочность металлических нанослойных покрытий (тонких пленок) по сравнению с массивными крупнокристаллическими аналогами и сталью

Материал		Прочность σ_B , МПа	Марка стали (крупнокристаллическое состояние)	Прочность стали после термообработки (закалка+отпуск) σ_B , МПа
Никель	КК	450	Сталь 45	980
	НП	2000		
Медь	КК	200	Сталь 65Г	1670
	НП	1700		
Серебро	КК	140	Сталь ШХ15	2350
	НП	1200		

КК – массивное крупнокристаллическое состояние;

НП – нанослойное покрытие

Таблица 4.5 – Характеристики нанокристаллических покрытий

Состав	Толщина покрытия, мкм	Размер зерна, Нм	Микротвердость HV , ГПа
TiN	1...2	5...30	35...50 (21...26)*
TiB ₂	1...4	2...8	50...70
Ti(B,N,C) _x	2...5	1...5	60...70
TiN/Si ₃ N ₄	2	9	50
TiN/NbN	2	10	78
TiN/NbN	2	10	70 (34)*
TiC/TiB ₂	3	1...2,5	71

*В скобках указаны значения микротвердости для покрытий с микрокристаллической структурой

Как видно из приведенных рисунков и таблиц, основные механические свойства наноматериалов (предел текучести σ_t , временное сопротивление σ_b , микротвердость HV) могут существенно превышать аналогичные показатели крупно- и микрорекристаллических аналогов, что обусловлено влиянием совокупности размерных эффектов, характерных для материала в наносостоянии.

Наиболее эффективно проявляется повышение механических характеристик в бездефектных *углеродных однослойных нанотрубках*, см. рис. 4.8, прочность которых может более, чем в 20 раз превышать соответствующий показатель для высокопрочных сталей, см. табл. 4.3.

Для пластичных металлов и сплавов переход в нанокристаллическое состояние сопровождается, как правило, повышением механических свойств в 4...8 раз по сравнению с традиционными крупнокристаллическими объектами, см. табл. 4.2, 4.4, что связывают, прежде всего, с влиянием границ зерен как барьеров для дислокационных сдвигов.

Значения прочности металлических пленок никеля, меди, серебра при уменьшении их толщины до наноразмеров сопоставимы с прочностью конструкционных сталей после термообработки, см. табл. 4.4.

Для хрупких материалов (нитридов, карбидов, боридов) увеличение показателей механических свойств, например, твердости, см. табл. 4.5, происходит в 1,5...2 раза, что также весьма существенно.

Как видно из табл. 4.5, функциональные покрытия TiN , TiB_2 , $Ti(B,N,C)_x$, и т.д. при размере кристаллитов 1..10 нм и толщине 1...5 мкм имеют значительно более высокие по сравнению с традиционными покрытиями того же состава значения твердости, соизмеримые с твердостью компактов алмаза после динамического прессования (63...68 ГПа).

Благодаря нанометровой толщине и низкой дефектности слоев возможна реализация практически «теоретической» прочности и создание покрытий, обеспечивающих максимальное повышение эффективности и надежности изделий.

Уникальной особенностью наноматериалов является то, что *присущая им высокая прочность дополняется зачастую и высокой пластичностью или даже сверхпластичностью*, рис. 4.11, т.е. достигается оптимальное сочетание свойств прочность-пластичность.

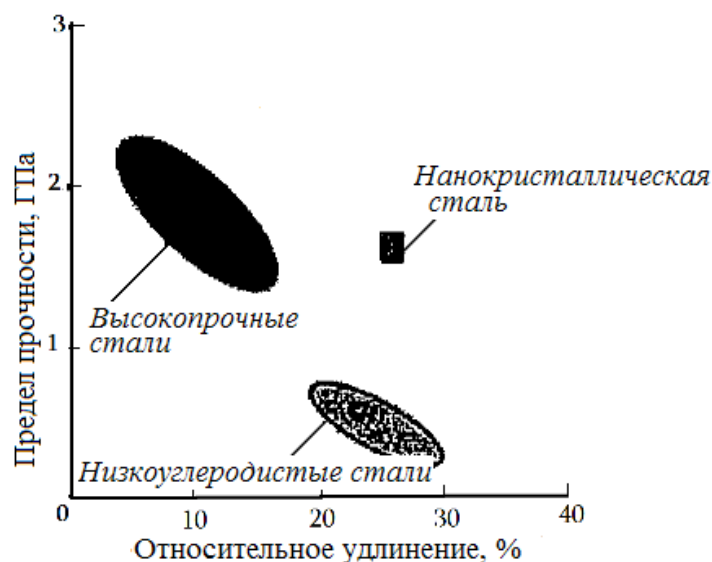


Рисунок 4.11 – Соотношение между прочностью и пластичностью для сталей

Это обстоятельство весьма важно, поскольку в традиционных материалах увеличение прочности ведет к снижению пластичности. Наилучшим соотношением этих свойств обладают металлические материалы, прежде всего, стали.

Уменьшение структурных элементов (размеров зерен) ниже критических приводит к проявлению специфических недислокационных механизмов пластической деформации, т.к. благодаря малому размеру зерен вероятность появления подвижных дислокаций в зерне чрезвычайно мала. *«Включается» особый механизм деформации в виде зернограницного некристаллографического скольжения, уже при низких температурах конкурирующий с действием стандартного кристаллографического внутризеренного дислокационного скольжения и двойникования.*

О возможности реализации недислокационных механизмов пластичности свидетельствует также свойство наноматериалов проявлять *сверхпластичность* при достижении степеней деформации 1000 % и более. Как известно, для реализации эффекта структурной сверхпластичности одним из необходимых условий является наличие мелкозернистой структуры, а *основным механизмом сверхпластичности является зернограницное скольжение.*

Многие наноструктурные материалы проявляют высокотемпературную сверхпластичность в результате зернограницного проскальзывания при более высоких скоростях деформации и меньших температурах, чем обычные поликристаллические сплавы тех же составов в режиме сверхпластичности.

Наряду с увеличением механических характеристик наблюдается также рост многих показателей эксплуатационных свойств наноматериалов.

Так, на рис. 4.12 показано повышение *износостойкости* нанокристаллических материалов по сравнению с традиционными аналогами на примере алюминиевых сплавов.

Нанокристаллические материалы имеют высокие *демпфирующие свойства*, что важно для уменьшения вредных воздействий циклических нагрузок, которым подвергаются различные конструкции, для уменьшения шумов, связанных с вибрацией механизмов, повышения точности измерений и т.д.

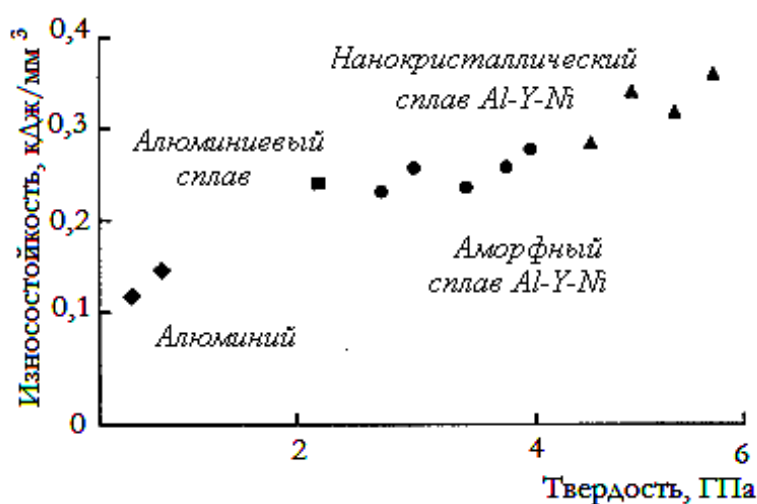


Рисунок 4.12 – Повышение износостойкости алюминиевых сплавов при переходе к нанокристаллическому состоянию

Увеличение демпфирующей способности в наноматериалах связано с неоднородным распространением упругих колебаний и существенным их рассеянием из-за различия модулей упругости самих зерен и граничных слоев. Например, у нанокристаллической меди уровень фона внутреннего трения, являющегося мерой демпфирующей способности, в 2...3 раза выше, чем у серого чугуна, который считается хорошим демпфером.

4.6. Принципы классификации наноматериалов

В настоящее время существует несколько подходов к классификации наноматериалов: по геометрическим параметрам их структуры; по составу, распределению и форме структурных составляющих; по физическому принципу; по происхождению и топологии и т.д. При этом следует учитывать, что классификационные признаки и границы между отдельными группами наноматериалов весьма условны.

Решающую роль в отнесении конкретного объекта к тому или иному классу играют междисциплинарные границы, исторически сложившиеся

условности, традиции, терминологические предпочтения.

Одним из наиболее распространенных является **геометрический принцип (мерность)**. Данный подход важен не только с формальной стороны, но также связан с тем, что геометрические параметры наноматериалов существенно влияют на их свойства.

Согласно геометрическому принципу, нанообъекты можно классифицировать с разных точек зрения. Одни исследователи предлагают характеризовать мерность объекта количеством измерений, в которых объект имеет макроскопические размеры. Другие берут за основу количество наноскопических измерений. Общая классификация наноматериалов, интегрирующая оба подхода, приведена в табл. 4.6.

Таблица 4.6 – Классификация наноматериалов по геометрическому принципу

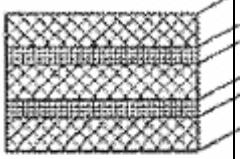
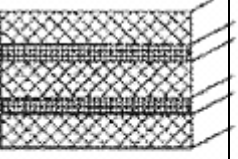
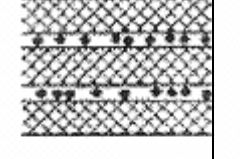

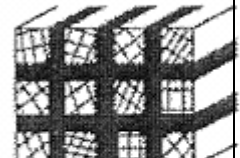

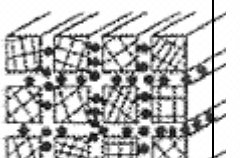




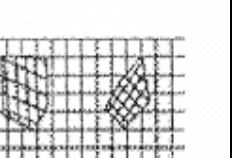
Характеристики объекта	Мерность материала с точки зрения наноскопических измерений	Мерность материала с точки зрения макроскопических измерений	Примеры материалов
Все три размера менее 100 нм	3-мерный	0-мерный	Атомные кластеры и частицы, фуллерены, нанопорошки, квантовые точки
Два размера менее 100 нм	2-мерный	1-мерный	Нанотрубки, нановолокна, квантовые проволоки
Один размер менее 100 нм	1-мерный	2-мерный	Нанослойные покрытия, квантовые ямы
Все три размера более 100 нм	0-мерный	3-мерный	Нанокристаллические покрытия, объемные материалы с размером зерна нанометрового диапазона, нанокомпозиты

Достаточно весомыми классификационными признаками *объемных наноматериалов* являются **химический состав, форма кристаллитов, расположение границ раздела** (классификация Г. Глейтера), табл. 4.7.

По форме кристаллитов наноструктурные материалы (НСМ) делят на три группы: слоистые, волокнистые и равноосные, см. табл. 4.7, для которых соответственно толщина слоя, диаметр волокна или размер зерна менее 100 нм.

По химическому составу кристаллитов можно выделить четыре группы НСМ, см. табл. 4.7.

Таблица 4.7 – Классификация объемных наноматериалов по составу, распределению и форме структурных составляющих

Форма кристаллитов	Химический состав кристаллитов			
	Однофазный материал	Многофазный материал		
	Состав кристаллитов и границ раздела одинаковый	Состав кристаллитов различный	Состав кристаллитов и границ раздела различный	Кристаллиты диспергированы в матрице различного состава
Слоистая				
Волокнистая				
Равноосная				

Наиболее простым является вариант, когда химический состав кристаллитов и границ зерен одинаков, например, в чистых однородных металлах с нанокристаллической равноосной структурой.

Вторая группа представляет НСМ с кристаллитами различного химического состава, в частности, многослойные структуры.

Для материалов третьей группы химический состав зерен и границ раздела различен.

Четвертую группу НСМ составляют материалы, в которых наноразмерные компоненты (слои, волокна, равноосные кристаллиты) распределены (диспергированы) в матрице другого химического состава, см. табл. 4.7.

В соответствии с *физическим принципом* материалы классифицируют по «характерному» (предельному) структурному размеру, определяющему

конкретное физическое свойство. Например, критерием «наноразмерности» для прочностных свойств является размер бездефектного кристалла, для электропроводности – длина свободного пробега электронов, для магнитных свойств – размер однодоменного кристалла и т.д.

В связи с тем, что значения «характерных» размеров отличаются для разных свойств и материалов, данный принцип не получил широкого признания.

Еще одним примером классификации наноструктурных материалов является двухбазисный принцип, в котором учтено *происхождение наноструктурных материалов (нанобазис), а также их топология (непрерывность)*, рис. 4.13.

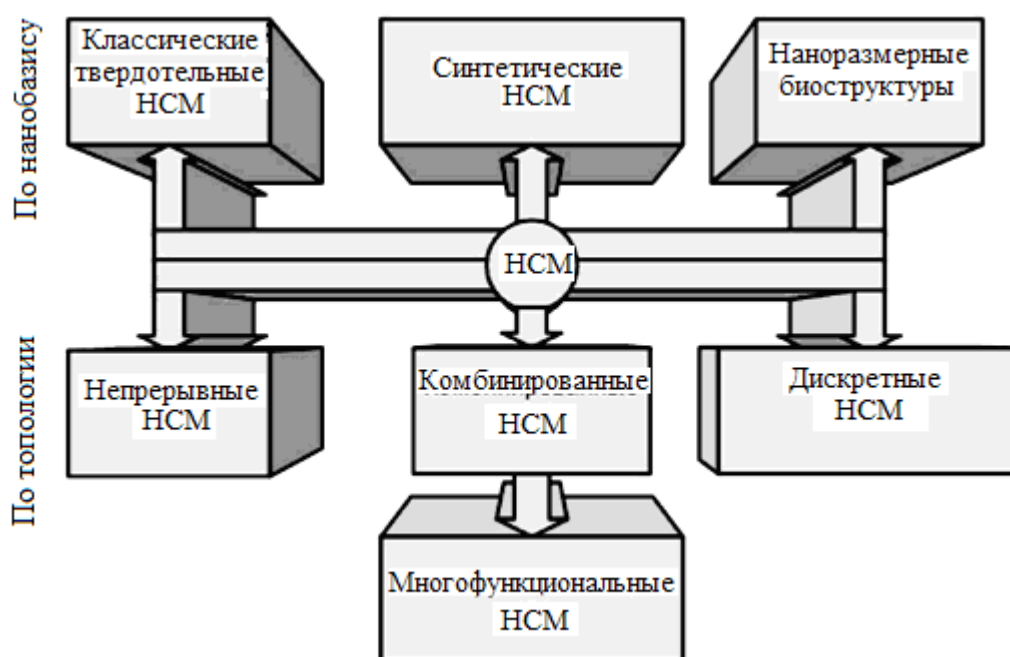


Рисунок 4.13 – Классификация наноструктурных материалов в соответствии с происхождением (нанобазисом) и топологией (непрерывностью)

Так, в соответствии с классификацией *по происхождению* (по нанобазису) различают следующие виды наноматериалов:

- классические твердотельные НСМ: наночастицы, нанотрубки; металлические, полупроводниковые и диэлектрические тонкие пленки; нанокристаллы и т.д.;
- синтетические НСМ: нанополимеры, синтетические нановолокна и тонкие пленки, нанокolloиды и т.д.;
- наноразмерные биоструктуры: биомолекулярные комплексы, модифицированные вирусы, органические наноструктуры и т.д.

По топологии (непрерывности) наноструктурные материалы делят на следующие группы:

- непрерывные НСМ: многослойные материалы, нанопленки, нанотрубки и т.д.;
- дискретные НСМ: наночастицы, квантовые ямы, квантовые точки, наноразмерные точечные дефекты и т.д.;
- комбинированные НСМ: периодические многокомпонентные структуры, гетерогенные структуры, многообъектные сложные структуры.

4.7. Выводы

1. Наноструктурам соответствует такое состояние вещества, когда в их поведении проявляются и доминируют принципиально новые явления, которые наделяют наноразмерные частицы и структуры уникальными механическими, электрическими, магнитными, оптическими, химическими и другими свойствами.

2. Основными особенностями структурного состояния наноматериалов, определяющими их «аномальные» свойства, являются следующие: существенный вклад поверхности, увеличение общей доли границ раздела (межзеренного вещества) и специфика их строения (наличие высокой плотности дефектов); коллективное поведение и взаимодействие между отдельными зернами; соизмеримость размера наночастиц с «характерными размерами» различных физических процессов и проявление квантовых эффектов.

3. По сравнению с обычными материалами в наноматериалах изменяются многие фундаментальные характеристики.

4. Размерная зависимость характерна для термических, кинетических, тепловых, электрических, магнитных, оптических характеристик физических свойств материалов. Изменяется физическая сущность многих процессов в наноструктурных материалах, проявляются новые физические эффекты и свойства (например, эффект гигантского магнетосопротивления).

5. Среди основных «аномалий» химических свойств наноматериалов – высокая химическая активность наночастиц и возможность протекания химических реакций, неосуществимых в материалах с «обычной» структурой, с получением новых веществ с новыми свойствами; отличная от крупнокристаллических аналогов растворимость, каталитическая и биокаталитическая способность; увеличение адсорбционных и капиллярных свойств; повышенная стойкость к окислению и т.д.

6. Наноструктурные материалы имеют более высокие по сравнению с традиционными аналогами значения многих характеристик механических свойств – предела текучести, временного сопротивления, твердости, ударной вязкости, усталостной прочности и т.д.

7. Уникальной особенностью наноматериалов является оптимальное сочетание прочности и пластичности. В наноматериалах реализуются особые недислокационные механизмы пластичности.

8. Наноструктурные материалы проявляют сверхпластичность, в том числе высокотемпературную.

9. Наноматериалы классифицируют по нескольким признакам. Наиболее распространена классификация по геометрическим параметрам структуры; по составу, распределению и форме структурных составляющих; по физическому принципу; по происхождению и топологии.

4.8. Вопросы для самостоятельного контроля

1. Каковы особенности вещества наносистем по сравнению с традиционными объектами с микроскопическими характеристиками?
2. Укажите характерные черты структурного состояния наноматериалов, определяющие их «аномальные» свойства.
3. Назовите основные критерии понятия наноматериалов.
4. В чем специфика физических и химических свойств наноматериалов по сравнению с традиционными аналогами? Покажите на основе конкретных примеров.
5. Дайте характеристику механических свойств наноматериалов.
6. Какова роль наноматериалов в расширении пределов прочности существующих материалов?
7. Объясните факт реализации в наноматериалах оптимального сочетания свойств прочность – пластичность.
8. Какие структурные аспекты определяют свойство сверхпластичности наноматериалов?
9. Какие основные принципы классификации наноматериалов Вам известны?
10. Укажите группы наноматериалов по геометрическому признаку. Приведите примеры.

5. НАНОПОРОШКИ

5.1. Особенности структуры и свойств

Среди различных групп наноматериалов, представленных сегодня на мировом рынке нанопродукции, нанопорошкам принадлежит первенство, рис. 5.1.

Электроника, оптика и обрабатывающая промышленность потребляют более 70 % мирового производства нанопорошков.

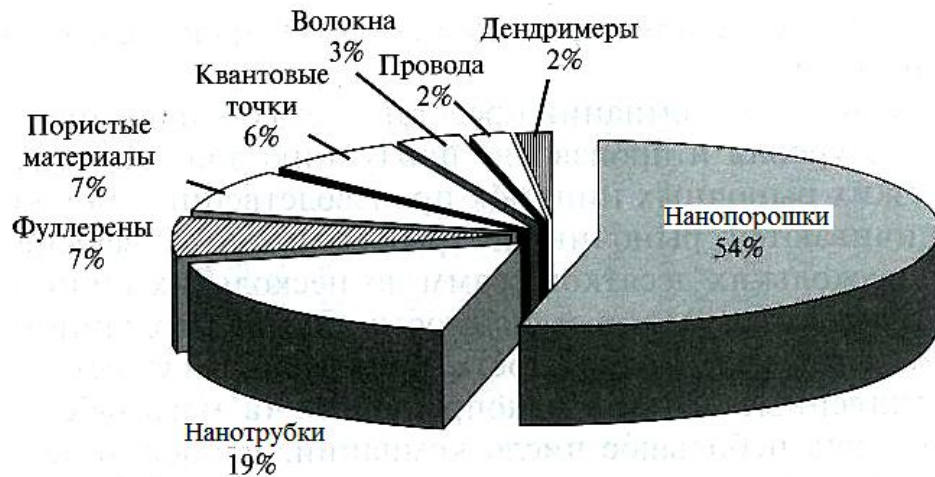


Рисунок 5.1 – Различные виды наноматериалов, представленные на мировом рынке

Методы традиционной порошковой металлургии основаны на использовании порошков, у которых размеры частиц составляют от 0,5 до 500 мкм.

К нанопорошкам (ультрадисперсным порошкам) относят порошки с размером частиц менее 100 нм, см. рис. 5.2.



Рисунок 5.2 – Классификация дисперсных материалов

В настоящее время получены и исследованы свойства нанопорошковых систем самого различного состава на основе железа, никеля, кобальта, меди, серебра, золота, вольфрама, молибдена; оксидов железа, никеля, кобальта, меди, алюминия, магния, титана; карбидов и нитридов различных элементов.

Их применение – уже реальность, а не отдаленная перспектива.

Особенностью нанопорошков является то, что они представляют собой самостоятельную группу наноматериалов (нульмерных) и в то же время являются исходным материалом для получения объемных (компакт-

ных) наноматериалов, в том числе твердых сплавов, керамических и композиционных материалов.

Переход от грубодисперсного состояния к состоянию в нанометровом диапазоне сопровождается изменением ряда фундаментальных свойств вещества (физических, химических, механических), что и послужило выделению нанопорошков в отдельный класс дисперсных материалов, применение которых открывает широкие возможности в области создания новейших материалов и технологий, принципиально новых приборов и устройств.

По сравнению с порошками традиционных размеров нанопорошки характеризуются рядом особенностей.

♦ Образование нанопорошков происходит в условиях, далеких от равновесия, поэтому их частицы являются неравновесными, в них запасена избыточная энергия по сравнению с обычным крупнозернистым материалом.

♦ Нанопорошки отличаются существенно большими значениями удельной поверхности по сравнению с традиционными порошковыми массами. Под удельной поверхностью, важнейшей характеристикой любой дисперсной системы, понимают величину поверхности единицы массы или единицы объема порошкового материала.

Обычно для порошков металлов, используемых в технологии порошковой металлургии, удельная поверхность редко превышает $1 \text{ м}^2/\text{г}$. Для нанопорошков значения удельной поверхности составляют от $20 \dots 40 \text{ м}^2/\text{г}$ при диаметре 100 нм, до $110 \dots 120 \text{ м}^2/\text{г}$ при диаметре 10 нм.

Значения удельной поверхности играют важную роль в определении технологических свойств порошка, выборе технологии и режимов получения компактных изделий.

♦ Для нанопорошков характерна высокая реакционная способность, именно поэтому нанопорошки часто применяют в качестве катализаторов.

5.2. Основные методы получения

Нанопорошки различных металлов, карбидов, нитридов, оксидов и других материалов получают механическими, физико-химическими, а также биологическими методами (известно более 20-ти методов). Данные технологии во многом аналогичны традиционно применяемым в технологии порошковой металлургии, но имеют определенные особенности, связанные со спецификой наноразмерных объектов.

Выбор метода получения нанопорошков определяется областью их при-

менения, желательным набором свойств конечного продукта. Характеристики порошковой массы – гранулометрический состав, форма частиц, содержание примесей, величина удельной поверхности – могут колебаться в зависимости от способа получения в весьма широких пределах. Например, в зависимости от условий получения, нанопорошки могут иметь сферическую, гексагональную, хлопьевидную, игольчатую формы, аморфную или мелкокристаллическую структуру.

Механические методы получения порошков, как известно, состоят в механическом измельчении исходного сырья и характеризуются переработкой исходного материала практически без изменения химического состава.

Измельчение при получении нанопорошков осуществляется в мельницах различного типа – шаровых, планетарных, центробежных, вибрационных, гироскопических устройствах, атриторах и симолойерах (высокоэнергетичных, с большой емкостью, измельчительных аппаратах с неподвижным корпусом – барабаном с мешалками, передающими движение шарам в барабане; измельчение, в отличие от других типов измельчающих устройств, происходит главным образом не за счет удара, а по механизму истирания).

Механическим путем получают нанопорошки металлов, керамики, полимеров, синтетического алмаза. Степень измельчения зависит от вида материала и выбранного метода.

Разновидностью механического измельчения является *механосинтез*, или механическое легирование, когда в процессе измельчения происходит взаимодействие измельчаемых материалов с получением измельченного материала нового состава. Так получают нанопорошки легированных сплавов, интерметаллидов, силицидов, дисперсноупрочненных композитов с размером частиц 5...15 нм. Уникальным достоинством способа является то, что за счет взаимодиффузии в твердом состоянии возможно получение «сплавов» таких элементов, взаимная растворимость которых при использовании жидкофазных методов пренебрежимо мала.

Положительной стороной механических способов измельчения является сравнительная простота установок и технологии, возможность измельчения различных материалов и получения порошков сплавов, а также возможность синтеза материала в большом количестве.

К физико-химическим методам получения порошков относят технологические процессы, которые связаны с изменением состава исходного сырья или его состояния в результате химического или физического воздействия на исходный продукт. Данные процессы условно делят на химические

и физические, хотя во многих случаях разделительную грань провести достаточно сложно.

Физические методы включают воздействие на исходный материал внешних физических факторов (в основном, теплового), а химические – внешнее действие других веществ и физических факторов, что вызывает разрыв старых и создание новых связей между атомами.

Химические методы более универсальны, обеспечивают высокую чистоту получаемых материалов, достаточно узкий спектр распределения частиц по размерам, позволяют получать нанопорошки металлов, химических соединений, многокомпонентные системы; физические методы имеют преимущество в плане управления размерами, составом и формой частиц.

Химические методы основаны на использовании тех или иных фазовых превращений, происходящих в жидкости или паре. Эти методы включают процессы химического осаждения из растворов, термического разложения, золь-гель-технологии, реакции восстановления и т.д.

Как правило, методы данной группы – многостадийные и включают некий набор из вышеуказанных процессов и реакций.

Например, *способ осаждения из растворов* заключается в приготовлении растворов солей соответствующих металлов с последующим осаждением различных соединений металлов из растворов с помощью осадителей. Продуктом осаждения являются высокодисперсные (до 100 нм) порошки оксидов и гидроксидов металлов сферической, чешуйчатой или неправильной формы. В качестве осадителя используют растворы щелочей натрия, калия и т.д.

Нанопорошки сложного состава получают методом соосаждения. В этом случае в реактор подают одновременно два или более растворов солей металлов и щелочи при заданной температуре и перемешивании.

В ряде случаев нанопорошки получают путем *разложения нестабильных соединений*, например, формиатов (солей и эфиров муравьиной кислоты), карбонатов (солей и эфиров угольной кислоты), карбониллов (химических соединений металлов с оксидом углерода), оксалатов (солей щавелевой кислоты), ацетатов (эфиров уксусной кислоты или ее солей) металлов в результате процессов термической диссоциации или пиролиза. Так, за счет реакции диссоциации карбониллов металлов получают порошки Ni, Mo, Fe, W, Cr. Путем термического разложения смеси карбониллов на нагретой подложке получают полиметаллические пленки. Нанопорошки металлов, оксидов, а также смесей металлов и оксидов получают путем пиролиза формиа-

тов металлов. Таким способом получают порошки Mn, Fe, Ca, Zr, Ni, Co, их оксидов и металлооксидных смесей.

Золь-гель-метод (коллоидно-химический) заключается в переводе водного раствора различных металлов в коллоидное состояние с последующим отверждением. Этот способ применяется для получения нанопорошков железа и других металлов, оксидов металлов (керамики), новых гибридных органико-неорганических материалов.

Для *восстановления металлов* – завершающей операции многих из указанных химических методов – применяют различные газообразные восстановители, например, водород (для получения нанопорошков Fe, Ni, Co, Cu, W), оксид углерода или твердые восстановители – углерод, металлы или гидриды металлов (для получения нанопорошков Mo, Cr, Pt, Ni, Zr, Hf, Ta). Размер частиц 5...30 нм.

Физические методы получения нанопорошков металлов включают способы, которые основаны на испарении металлов, сплавов или оксидов с последующей их конденсацией в реакторе с контролируемой температурой и атмосферой (в присутствии инертного газа).

Фазовые переходы пар-жидкость-твердое тело или пар-твердое тело происходят в объеме реактора или на поверхности охлаждаемой подложки или стенок.

Сущность методов состоит в том, что исходное вещество испаряется путем интенсивного нагрева, с помощью газа-носителя подается в реакционное пространство, где резко охлаждается, рис. 5.3. Нагрев испаряемого вещества осуществляется с помощью плазмы, лазера, электрической дуги, печей сопротивления, индукционным способом, пропусканием электрического тока.

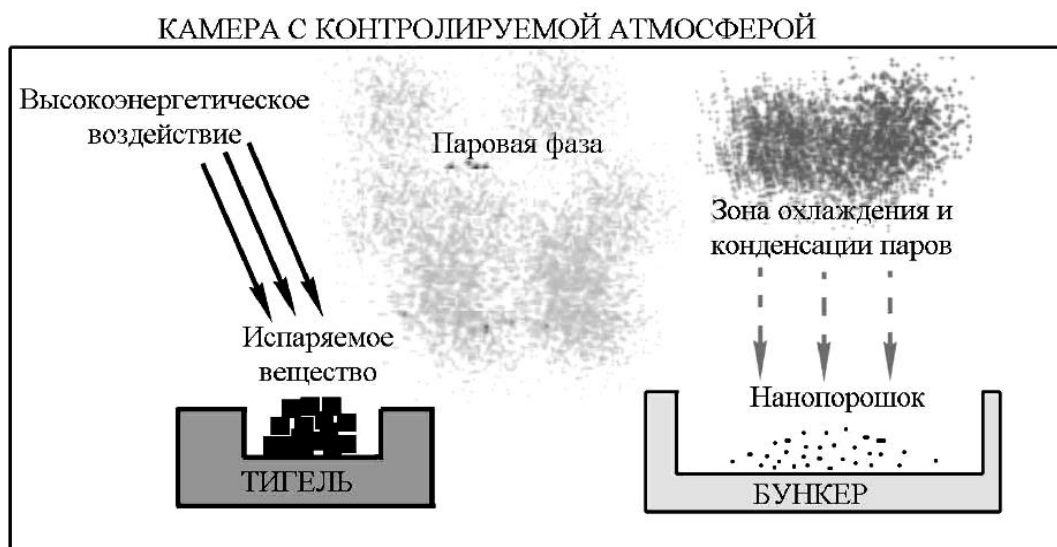


Рисунок 5.3 - Принципиальная схема получения нанопорошка методом термического испарения и конденсации материала из паровой фазы

В зависимости от вида исходных материалов и получаемого продукта испарение и конденсацию проводят в вакууме, в инертном газе, в потоке газа или плазмы. Размер и форма частиц зависят от температуры процесса, состава атмосферы и давления в реакционном пространстве.

Таким методом получают порошки Ni, Mo, Fe, Ti, Al. Размер частиц при этом – десятки нанометров.

Одной из перспективных технологий получения нанопорошков является также технология *испарения-конденсации в условиях быстрого охлаждения*. При этом испарение материалов осуществляют различными способами: в плазменной струе, пропусканием тока, лазерным и электронным лучом и т.д. Обязательным условием во всех случаях является сверхбыстрое охлаждение, с перепадом температур до $10^5 \dots 10^7$ градусов в секунду. В результате материал быстро охлаждается, и его кристаллизация происходит в виде наночастиц.

Весьма эффективен и производителен данный метод, реализуемый как *плазмохимический*, – в плазмотронах, при использовании в качестве источника нагрева высокотемпературной плазменной дуги. С его помощью можно получать широкий спектр материалов, в том числе тугоплавкие металлы и соединения (W, Mo, Ta, SiO₂), порошки нитридов, карбидов, боридов с размерами частиц от 10 до 100 нм, рис. 5.4.

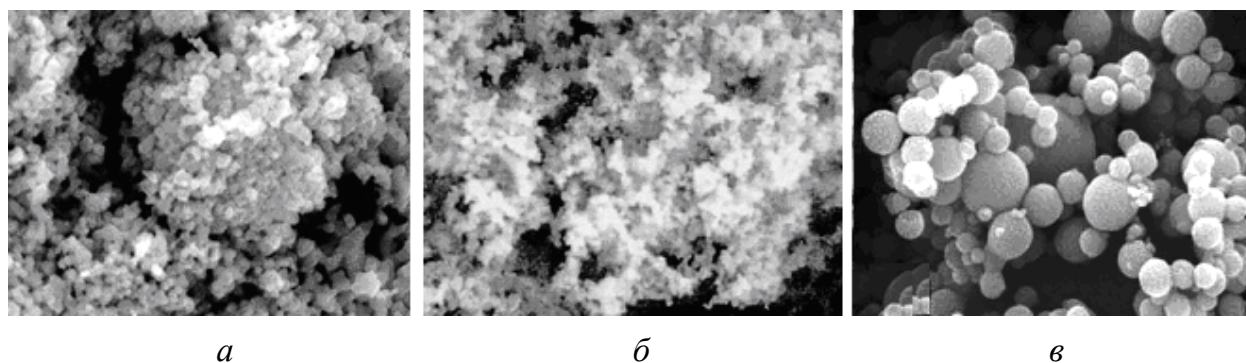


Рисунок 5.4 – Нанопорошки, полученные различными физическими методами:

- а* - карбид вольфрама (средний размер частиц ~ 30 нм), плазмохимический метод;
- б* - карбид титана (средний размер частиц ~ 10 нм), плазмохимический метод;
- в* - нанопорошок алюминия (средний размер частиц ~ 30...100 нм), полученный методом ЭВП

Для создания нанопорошков специально разработана новая модификация данного метода – *метод электрического взрыва проволок (ЭВП)*.

Метод заключается в том, что через отрезок металлической проволоки диаметром 0,1...1,0 мм пропускается импульс тока большой силы ($10^4 \dots 10^6$ А/мм²), под действием которого проволока разрушается на мельчайшие частицы и пар. Разлетаясь с большой скоростью, продукты разрушения быстро охлаждаются и образуется высокодисперсный порошок преимущественно сферической формы, рис. 5.4, в.

В зависимости от рода газа, окружающего разрушаемую проволоку, можно получать порошки металлов, сплавов, химически активных соединений или порошки композиционных составов. В качестве газовой атмосферы используют аргон, водород, азот или смеси газов (например, аргон + кислород).

Таким способом получают нанопорошки размером 5...100 нм металлов и сплавов из всех материалов, выпускаемых в виде проволоки (Ti, Co, W, Fe, Mo, Cu, Ag, Al, Ni и т.д.).

При использовании горения образующихся в результате ЭВП частиц в кислороде получены также нанопорошки оксидов – TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, Fe₂O₃, NiO, MgAl₂O_x и т.д.

Нанопорошки сложных химических соединений и смесей более перспективно получать испарением мишеней соответствующего состава лазерным излучением или пучком электронов. Для мишени используются порошки, выпускаемые промышленностью, или отходы, полученные в результате сепарации порошков на ЭВП-установках.

5.3. Применение нанопорошков

Нанопорошки как самостоятельный материал в диспергированном состоянии имеют уже достаточно широкие области применения:

- ♦ *в качестве компонентов низкотемпературных высокопрочных припоев для пайки в электронной промышленности;*

- ♦ *при диффузионной сварке; использование между свариваемыми деталями тонкой прослойки нанопорошков соответствующего состава позволяет сваривать разнородные материалы, в том числе трудносвариваемые сплавы металла с керамикой, обеспечивает уменьшение температуры сварки, давления прессования, повышает прочность сварного соединения;*

- ♦ *в качестве присадок к смазочным материалам для узлов трения насосов и гидроагрегатов; присадок к моторным маслам для легкового и грузового автотранспорта;*

- ♦ *как наноабразивы (для сверхтонкой полировки);*

- ◆ в качестве *катализаторов* в ряде химических производств;
- ◆ как *порошковые легирующие материалы* (наполнители полимеров, резин);
- ◆ в качестве *красящих и магнитных пигментов*;
- ◆ в качестве *сорбентов для извлечения из воды токсичных металлов* – урана, мышьяка, свинца, кадмия и т.д.;
- ◆ в *биотехнологиях* (биологически активные препараты), *в медицине* (для доставки лекарств и точечной терапии пораженных участков);
- ◆ в производстве *потребительских товаров* – тканей, оконных покрытий, покрытий на керамических изделиях бытового назначения, обладающих эффектом самоочищения.

Потребность в нанопорошках стремительно растет. В 2000 г. рынок нанопорошков оценивался в 400 млн. долларов, в 2009 г. превысил 1,4 млрд. долларов. Объемы производства нанопорошков могут быть отнесены к крупномасштабным.

5.4. Выводы

1. Наиболее востребованную на мировом рынке группу наноматериалов составляют нанопорошки.
2. Благодаря размерному фактору нанпорошки обладают специфическими по сравнению с порошками традиционных размеров структурным состоянием и свойствами – высокой избыточной энергией, значительно большими значениями удельной поверхности, высокой реакционной способностью и т.д.
3. Для получения нанопорошков существует большое разнообразие методов – механических, физико-химических. Выбор метода получения нанопорошков определяется областью их применения, желательным набором свойств конечного продукта.
4. Нанопорошки уже достаточно широко применяются в различных сферах как самостоятельный материал – в качестве абразивного материала; как катализаторы, сорбенты, красящие вещества; в виде присадок к смазочным материалам и моторным маслам; в медицине и биологии; в производстве товаров бытового назначения и т.д.

5.5. Вопросы для самостоятельного контроля

1. Что понимают под нанопорошками?
2. Какую роль играют нанопорошки среди различных групп наноматериалов?
3. Нанопорошки каких материалов получены и исследованы в настоящее время?
4. Каковы особенности структуры и свойств нанопорошков по сравнению с порошками традиционных размеров?
5. Назовите основные методы получения нанопорошков.
6. В чем сущность механических методов?
7. Какие химические методы производства нанопорошков Вам известны?
8. На чем основаны физические методы производства нанопорошков?
9. Опишите сущность метода испарения-конденсации в условиях быстрого охлаждения, метода электрического взрыва проволок.
10. В каких областях возможно практическое применение нанопорошков различных материалов?

6. УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ

Особая роль среди различных групп наноматериалов принадлежит углеродным многоатомным кластерным образованиям – фуллеренам, нанотрубкам.

Интерес к данным структурам обусловлен рядом причин.

♦ Углерод – уникальный химический элемент, составляющий основу живой природы; отличается способностью соединяться с большинством элементов и образовывать молекулы самого различного состава и строения.

По своим уникальным и разнообразным свойствам, зачастую противоположным для разных форм, с углеродом вряд ли сравнится хоть один элемент Периодической системы Менделеева. Это эталон прозрачности и "абсолютно" черное тело; диа- и парамагнетик; диэлектрик и металл; полупроводник и полуметалл; сверхтвердый и сверхмягкий материал; теплоизолятор и один из лучших проводников тепла. Столь уникальные свойства – причина того, что и чистый углерод, и содержащие его материалы служат объектами фундаментальных исследований и применяются в бесчисленных технических процессах.

Открытие в последние годы удивительного многообразия форм углерода (фуллеренов, гиперфуллеренов, нанотрубок, графенов и т.д.) заставляет по-новому взглянуть, а в ряде случаев и пересмотреть представления о фундаментальных процессах, происходящих с участием углерода в живой и неживой природе.

♦ На основе углерода возможно создание биополимеров, синтетических полимеров, разнообразных пластмасс.

♦ Углеродные наноструктуры особенно ярко демонстрируют различные наноэффекты, проявляют целый ряд весьма необычных свойств.

♦ Фуллерены и нанотрубки представляют собой элементарные объекты нанотехнологий, на основе которых возможно создание целого ряда имеющих практическое значение макрообъектов – материалов и устройств.

♦ Потенциал использования данных структур (особенно, нанотрубок) превосходит потенциал других наноструктур.

6.1. Аллотропные формы углерода

Достаточно долгое время были известны три основные аллотропные модификации углерода – графит, алмаз и сажа (аморфный углерод), рис. 6.1. Однако с середины прошлого века углеродное семейство стало быстро по-

полняться. Сначала были открыты одномерный вариант углерода карбин и гексагональная разновидность алмаза лонсдейлит.

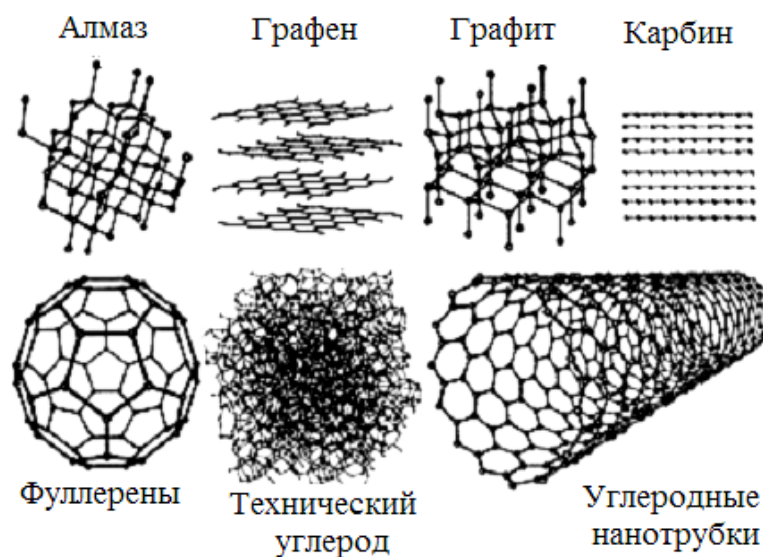


Рисунок 6.1 – Аллотропные модификации углерода

Далее (1985 г.) были обнаружены молекулы фуллеренов C_{60} , см. рис. 6.1, и их производные C_n . Менее чем через 10 лет мир узнал о существовании цилиндрической модификации углерода – одномерных однослойных и многослойных углеродных нанотрубках.

И, наконец, в 2004 г. группой ученых из Англии и России была получена двумерная форма углерода – графен, см. рис. 6.1.

Для того, чтобы понять принципы строения наноразмерных структур углерода, рассмотрим вначале наиболее известные аллотропные модификации углерода – графит и алмаз.

Структура кристаллической решетки *графита* приведена на рис. 6.1, 6.2, а. Кристаллы графита состоят из параллельных плоскостей (слоистая структура), в которых атомы расположены в вершинах правильных шестиугольников. Расстояние между соседними атомами в плоскости (сторона шестиугольника) 0,142 нм, между соседними плоскостями – 0,335 нм.

Каждый атом в плоскости связан с тремя соседями сильными неполярными ковалентными связями. Между атомами, расположенными в разных плоскостях, формируется слабая Ван-дер-Ваальсова связь.

В графите в образовании связей участвует три электрона, четвертые электроны атомов свободны.

Подобная структура обуславливает характерные свойства графита – низкую твердость и способность легко расслаиваться даже при малых нагрузках (применяется в качестве твердой смазки); электрическую проводи-

мость, в плоскостном направлении превышающую проводимость в поперечном направлении в 10000 раз (благодаря электрической проводимости графит применяют в качестве материала электродов в электрохимических и электротехнических устройствах); высокую теплопроводность, также зависящую от направления (графит применяют как футеровочный материал).

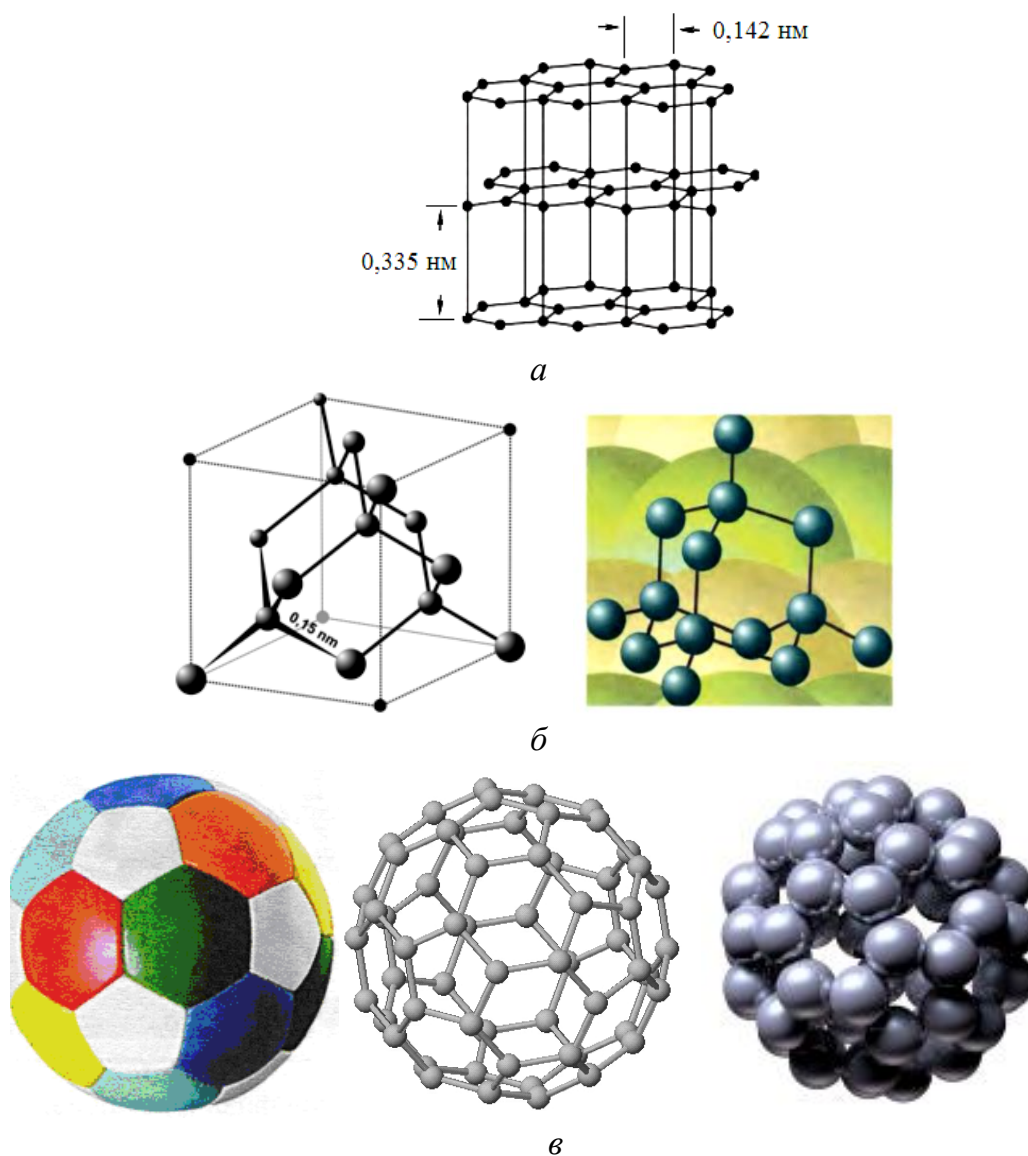


Рисунок 6.2 – Кристаллическая решетка графита (а); алмаза (б); молекула фуллерена (аналогия с футбольным мячом) (в)

При 3000 К и давлении $\sim 11 \dots 12$ ГПа происходит прямой переход графита в алмаз.

Структура кристаллической решетки **алмаза** приведена на рис. 6.2, б.

Элементарная ячейка алмаза представляет собой тетраэдр, в центре и четырех вершинах которого расположены атомы углерода. Координационное число углерода в решетке алмаза, т.е. число атомов, расположенных на рав-

ном наименьшем расстоянии от данного атома, равно четырем. Все атомы удалены друг от друга на расстояние 0,154 нм.

Все четыре валентные электрона атомов углерода образуют высокопрочные ковалентные связи С-С. Благодаря высокой энергии ковалентных связей алмаз характеризуется высокой прочностью, твердостью (самый твердый из известных в природе минералов). Электроны проводимости отсутствуют, он является диэлектриком. Особенностью алмаза, связанной с его структурой, является высокая температура плавления (3550 °С), химическая инертность.

Алмаз менее стабилен, чем графит, и превращается в графит при температуре ~ 1970 К и нормальном давлении (графит, не плавясь, возгоняется при температуре ~ 4100 К).

При высоких давлениях и относительно низких температурах (~ 1200 К) из высокорientированного графита образуется гексагональная модификация углерода с кристаллической решеткой типа вюрцита – **лонсдейлит** (параметры решетки $a = 0,252$ нм, $c = 0,412$ нм) с плотностью, как у алмаза. Лонсдейлит найден также в метеоритах.

Кристаллическая модификация углерода гексагональной сингонии с цепочечным строением молекул называется **карбином**. Известно несколько форм карбина, отличающихся числом атомов в элементарной ячейке, размерами ячеек и плотностью (2,68...3,30 г/см³). Карбин встречается в природе в виде минерала чаонита и получен искусственно – окислительной дегидрополиконденсацией ацетилена, действием лазерного излучения на графит, из углеводородов или CCl₄ в низкотемпературной плазме.

Карбин является линейным полимером углерода.

Данная модификация обладает полупроводниковыми свойствами, причем под воздействием света его проводимость сильно увеличивается; на этом свойстве основано одно из его важнейших практических применений – в фотоэлементах.

6.2. Фуллерен как новая аллотропная форма углерода

6.2.1. Структура фуллеренов

Еще одной, сравнительно недавно открытой, аллотропной формой углерода является **фуллерен**, см. рис. 6.2, 6.3, в. Эта форма углерода является новой по существу. В противоположность графиту и алмазу, структура которых представляет периодическую решетку атомов, третья форма чистого

углерода является молекулярной. Фуллерены являются примером высокоорганизованной структуры.

Фуллерены как новая аллотропная форма существования углерода в природе в твердом состоянии (наряду с давно известными алмазом и графитом) были обнаружены сначала в космосе астрофизиками при изучении межзвездной пыли, а затем получены в 1985 г. при исследовании масс-спектров паров графита после лазерного облучения твердого образца.

Авторами открытия новой формы существования углерода в природе являются Г. Крото (Англия), Р. Керл и Р. Смолли (США) – 1985 г., удостоенные Нобелевской премии в области химии за 1996 г.

Кстати, история открытия фуллерена весьма «эффектна»: в ней пересеклись простые геометрические соображения, квантово-механический расчет, астрономические наблюдения, которые предшествовали лабораторному эксперименту.

Фуллерены представляют собой сферические и сфероидальные полые внутри кластеры – многоатомные молекулы углерода C_n , замкнутая поверхность которых образована правильными многогранниками из атомов углерода. Название данных энергетически нейтральных частиц связано с фамилией американского архитектора-авангардиста Бакминстера Фуллера (вначале их называли бакминстерфуллеренами), применившего плоские строительные элементы в форме многоугольников при строительстве куполов зданий, получившего патент на строительные конструкции в виде фрагментов многогранных поверхностей. Уместно также вспомнить, что аналогичная конструкция, выполненная из дерева, была создана итальянским ученым эпохи Возрождения Леонардо да Винчи (XVI в.).

Наиболее стабильная молекула фуллерена C_{60} состоит из 60-ти атомов углерода, расположенных на сфере диаметром ~ 1 нм (радиус C_{60} , установленный рентгеновским методом, составляет 0,357 нм), связанных между собой сильными ковалентными связями. Атомы углерода в молекуле C_{60} образуют 12 правильных пятиугольников и 20 правильных шестиугольников, см. рис. 6.3, в (аналогично форме футбольного мяча, поэтому ее иногда называют «футболино»). Молекула содержит 90 ребер и имеет форму усеченного икосаэдра.

Все атомы в этой молекуле (углеродном кластере) равноценны, каждый атом углерода принадлежит двум шестиугольникам и одному пятиугольнику.

Валентные электроны распределены относительно равномерно по сферической оболочке толщиной $\sim 0,4232$ нм. В центре молекулы остается

практически свободная от электронов полость радиусом $\sim 0,1058$ нм, т.е. молекула является как бы миниатюрной «клеткой», внутри которой могут размещаться атомы и молекулы других элементов, см. далее п. 6.2.4.

Молекула C_{60} содержит фрагменты с пятикратной симметрией, несвойственной неорганическим соединениям в природе. Поэтому признано, что молекула **фуллерена** является *органической молекулой*, а кристалл, образованный такими молекулами (**фуллерит**), – это *молекулярный кристалл*, являющийся *связующим звеном между органическим и неорганическим веществом*.

Молекулы фуллерена могут иметь не только сферическую форму, но и форму эллипсов, рис. 6.3. Возможно формирование многослойных сфер и эллипсов («луковичные» структуры). Однако во всех случаях размер молекул фуллерена составляет ~ 1 нм, и в растворе они обладают свойствами броуновской частицы.

В настоящее время понятие «фуллерен» применяется к широкому классу многоатомных молекул углерода с общей формулой C_n (n – четное число от 20 до 1840 (гиперфуллерены), подчиняющееся определенной закономерности, например, $n = 20, 28, 42, 52, 58, 60, 70, 72, 78, 80$ и т.д.).

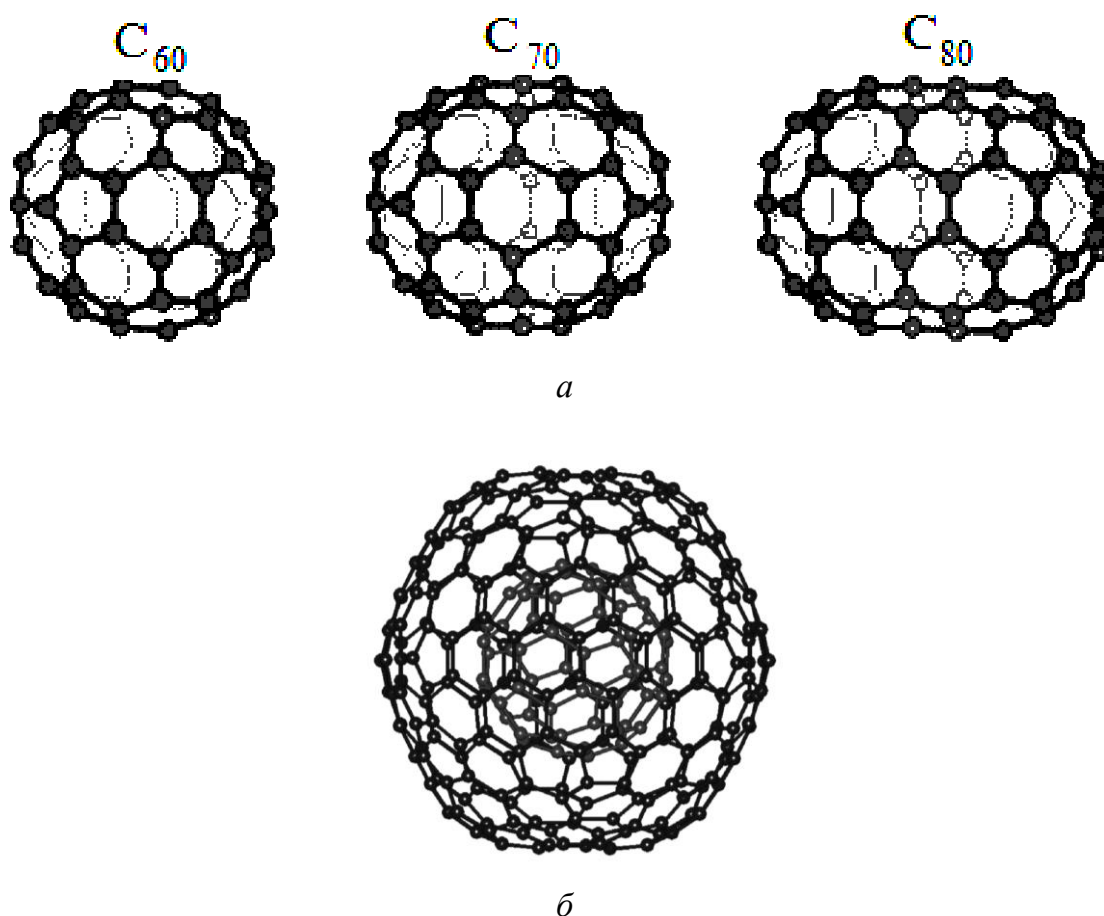


Рисунок 6.3 –Примеры структур на основе углеродных кластеров:
а – фуллерены C_{60} , C_{70} , C_{80} ; б – многослойный фуллерен C_{60}/C_{240}

6.2.2. Основные методы получения фуллеренов

Для получения углеродных наноструктур с разнообразными размерами и свойствами разработано много методов, суть которых сводится к химическим превращениям углеродсодержащих материалов в условиях повышенных температур.

Основными методами получения фуллеренов являются:

♦ **возгонка** (термическое испарение) графита с последующей десублимацией (переходом из газовой фазы в твердое состояние);

♦ **пиролиз** (разложение при высоких температурах) углеводородов.

Суть *метода возгонки графита* сводится к выделению фуллерена из графитовой сажи, образующейся при термическом разложении (испарении) графита в результате нагрева с помощью электрической дуги, лазерного воздействия, резистивного нагрева, нагрева плазменной струей и т.д.

Одним из наиболее распространенных, достаточно простых и эффективных методов получения фуллеренов является использование дугового разряда между стержнями из химически чистого (пиролитического) графита в вакууме с подачей инертного газа (гелия), рис. 6.4. Данный метод, разработанный В. Кретчмером и Д. Хаффманом в 1990 г., получил название «фуллереновая дуга».

При пропускании тока ($I \sim 100$ А, $U \sim 25...35$ В) в месте контакта электродов (диаметром 5...20 мм) возникает электрическая дуга (температура ~ 4000 К), в которой испаряется графит (анод).

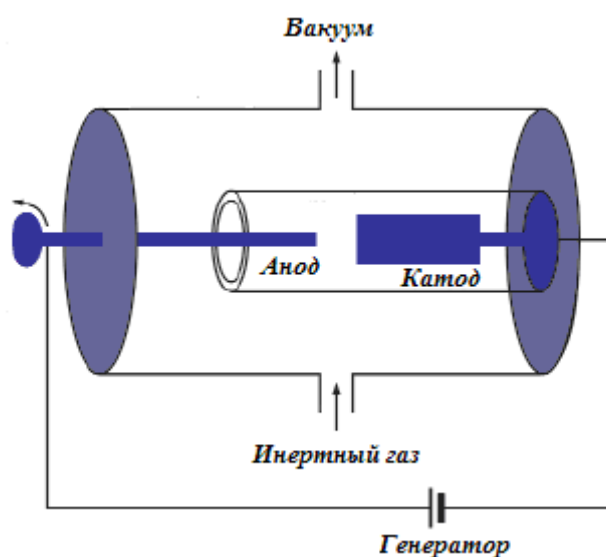


Рисунок 6.4 – Схема установки для получения фуллерена путем термического испарения графита

При умеренном нагревании разрывается связь между отдельными слоями графита, но не происходит разложения испаряемого материала на отдельные атомы. Испаряемый слой состоит из отдельных фрагментов, которые и являются основой для построения молекулы C_{60} и других углеродных кластеров, рис. 6.5.

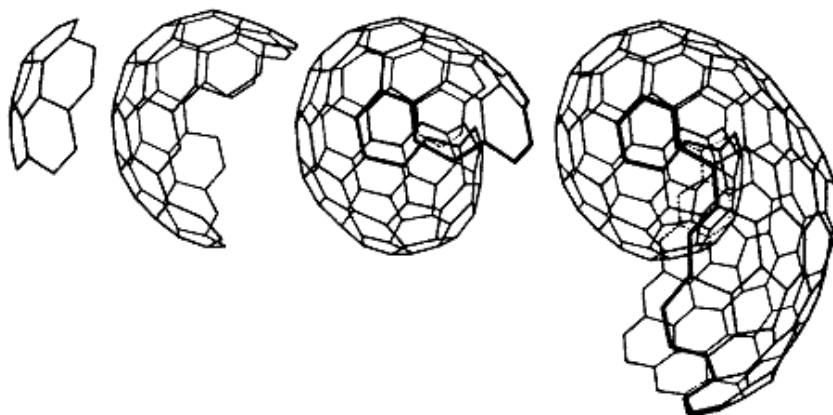


Рисунок 6.5 – Механизм формирования фуллерена

В результате образуется два продукта – фуллереносодержащая сажа (30...40 % возгоняемого углерода), которая осаждается на стенках камеры, и плотно спеченный осадок на торцевой поверхности катода, в котором формируются углеродные нанотрубки (вначале эти структуры рассматривались как побочные продукты синтеза фуллеренов).

Далее фуллерен выделяется (экстрагируется) из сажи различными методами, например, путем ее растворения в органической жидкости (бензоле, толуоле и т.п.) и последующего испарения при нагреве с формированием кристаллического осадка – фуллерена.

Гелий играет роль «буферного» газа, атомы которого «гасят» колебательные движения возбужденных углеродных фрагментов (охлаждают), препятствующие их объединению в стабильные структуры. Оптимальное давление гелия $\sim (1,4...2,8) \cdot 10^5$ Па.

Пиролиз углеводородов с образованием фуллерена реализуется при их нагревании с использованием микроволновой плазмы, лазерного излучения либо при частичном сжигании углеводородов.

Метод частичного сжигания углеводородов в последние годы интенсивно развивается и является серьезным конкурентом всем другим методам промышленного производства фуллеренов. Как правило, пиролизу подвергают ароматические углеводороды (например, бензол).

В качестве перспективного промышленного метода получения фуллеренов рассматривается его производство из природного углеродсодержащего

материала шунгита, запасы которого в земных недрах значительны, а содержание фуллерена изменяется в больших пределах – от десятых долей до нескольких десятков процентов.

6.2.3. Свойства фуллерена

Особенности строения определяют «аномальные» физико-химические свойства фуллеренов.

Наиболее исследованный фуллерен C_{60} имеет черный цвет, нерастворим в воде; является самым «чистым» из аллотропов углерода.

Плотность фуллерена составляет $1,7 \text{ г/см}^3$, т.е. значительно меньше плотности графита, и тем более алмаза, табл. 6.1. Это обусловлено тем, что молекулы фуллеренов полые.

Таблица 6.1 – Свойства аллотропных форм углерода

Форма углерода	Плотность, г/см^3	Удельная теплоемкость, $\text{Дж/(кг}\cdot\text{К)}$	Теплопроводность, $\text{кВт/(м}\cdot\text{К)}$	Удельное электрическое сопротивление, $\text{Ом}\cdot\text{м}$
Графит	2,3	0,72	0,1	$(3\ldots 5)\cdot 10^{-7}$ (вдоль слоя) $(1\ldots 5)\cdot 10^{-2}$ (в направлении, перпендикулярном слоям)
Алмаз	3,5	0,50	1,4	$10^{-2}\ldots 10^6$
Фуллерен	1,7	0,68	0,4	10^{14}

Энергия ионизации фуллерена – 7,58 эВ; теплоемкость при комнатной температуре близка к теплоемкости графита и составляет $0,68 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$; теплопроводность незначительна и составляет при комнатной температуре $\sim 0,4 \text{ кВт/(м}\cdot\text{К)}$, по электрическим свойствам фуллерен является изолятором, см. табл. 6.1.

Фуллерен устойчив в инертной среде до температур $\sim 1700 \text{ К}$, однако в присутствии кислорода окисление этой формы углерода (с образованием оксида СО и диоксида углерода CO_2) наблюдается уже при существенно более низких температурах – порядка 500 К .

Таким образом, фуллерены обладают окислительной способностью, проявляют свойства ароматических соединений, способны вступать в химические реакции разного типа (восстановления, циклоприсоединения, галогенирования, гидрирования, окисления, полимеризации и т.д.).

Фуллерен нерастворим в воде, однако, в отличие от алмаза и графита, растворяется в некоторых органических растворителях, что используется при производстве и очистке фуллеренов.

6.2.4. Структуры на основе фуллерена, потенциальные области применения

Фуллерены являются «сырьевым» материалом для создания наноструктур («фуллереновых веществ») с разнообразными свойствами – кристаллов, покрытий, полимеров, имеющих большие перспективы для применения в электронике, оптоэлектронике, энергетике, материаловедении, биотехнологии, медицине и других областях. Число вариантов фуллереновых материалов уже сегодня насчитывает более 10000.

Рассмотрим некоторые многообещающие направления.

♦ Одна из наиболее интересных и заманчивых проблем практического использования фуллеренов – *внедрение внутрь молекулы фуллерена атомов (или молекул) различных элементов (металлов, неметаллов) без нарушения ее целостности*. Такие фуллерены называют **эндофуллеренами** или **легированными фуллеренами**, рис. 6.6.

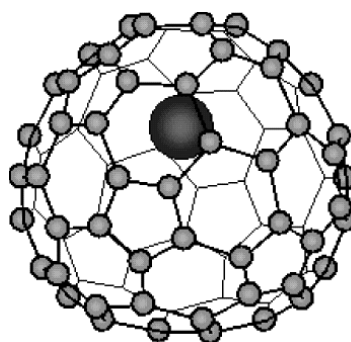


Рисунок 6.6 – Структура легированного фуллерена

Внедрение атомов разных металлов может существенно изменить электрические свойства фуллеренов и даже превратить фуллерен-изолятор (или полупроводник с очень низкой проводимостью) в проводник, что позволяет использовать фуллереновые молекулы для создания приборов и устройств нанoeлектроники на новых физических принципах.

Фуллерен, внутри которого расположены атомы редкоземельных элементов (тербия Tb, гадолиния Gd, диспрозия Dy), обладает свойствами магнитного диполя, ориентацией которого можно управлять внешним магнитным полем. При этом возникает перспектива использования фуллеренов в качестве основы для создания магнитной запоминающей среды со сверхвысокой плотностью информации – до 10^{12} бит/см².

Легированные фуллерены проявляют также ферромагнетизм, сегнетоэлектрические свойства.

Кроме эндофуллеренов, фуллерены способны образовывать экзоэдрические соединения (*экзофуллерены*), в которых атомы других элементов, ионы или молекулы находятся снаружи углеродной оболочки.

Возможно также частичное замещение атомов углерода на атомы других элементов (*гетерофуллерены*), например, $C_{59}B$, $C_{58}B_2$, $C_{57}B_3$, $C_{58}BN$, $C_{69}N$ и т.д. При замещении атомов углерода на другие элементы симметрия молекулы искажается, происходит изменение электронной структуры и увеличение реакционной способности.

♦ При воздействии высокого давления, лазерного или электронного облучения может происходить полимеризация исходной структуры фуллерена и формирование **полимеров** на его основе, рис. 6.7, которые значительно устойчивее традиционных полимеров и могут использоваться в производстве гибких фотодиодов, солнечных батарей, полимерных стекол с защитными функциями и т.д.

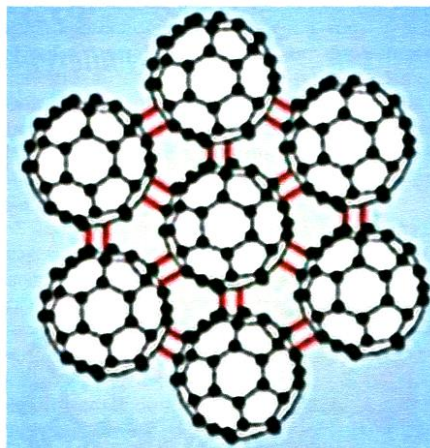


Рисунок 6.7 – Полимеризованный фуллерен, проявляющий ферромагнитные свойства

♦ Органические производные фуллерена имеют широкие потенциальные возможности в биотехнологии и медицине, в том числе для модифицирования белков, в качестве антиоксиданта, при создании противовирусных, бактерицидных средств при лечении многих заболеваний.

♦ Благодаря способности полимеризоваться и образовывать при этом нерастворимую в органических растворителях фазу перспективным является применение фуллеренов в качестве материала (резиста) для субмикронной литографии, см. п. 3.9. Фуллереновые пленки при этом выдерживают существенный нагрев, не загрязняют подложку, допускают сухое проявление.

♦ Вероятным направлением использования фуллеренов как элементарного объекта нанотехнологий является формирование фуллереновых и

металл-фуллереновых нанокристаллических покрытий. Так, уже при малых концентрациях фуллеренов в покрытиях титан-фуллерен, осаждаемых в вакууме, структурообразующие частицы имеют округлую форму и размеры 15...40 нм. Подобные покрытия могут быть применены в качестве антифрикционных материалов, в качестве аккумуляторов электрической энергии и т.д.

♦ В перспективе предполагается добавление фуллеренов в сплавы для создания нанокристаллических объемных материалов.

♦ Фуллерены могут также служить основой для производства уникальных смазочных материалов.

♦ В силу своей химической и механической прочности фуллерены являются самыми миниатюрными и самыми прочными шарикоподшипниками.

♦ Еще один путь использования фуллеренов в качестве элементарного нанообъекта связан с возможностью синтеза на их основе кристаллических структур.

При определенных условиях происходит упорядочение шарообразных молекул C_{60} в пространстве с образованием молекулярного кристалла – **фуллерита**, в котором расстояние между центрами ближайших молекул фуллерена, удерживаемых слабыми силами Ван-дер-Ваальса, составляет ~ 1 нм. В кристалле фуллерита молекулы C_{60} играют такую же роль, как и атомы в обычном кристалле.

При комнатной температуре ($T \sim 300$ К) формируется гранецентрированная кубическая решетка (ГЦК), рис. 6.8, а, б.

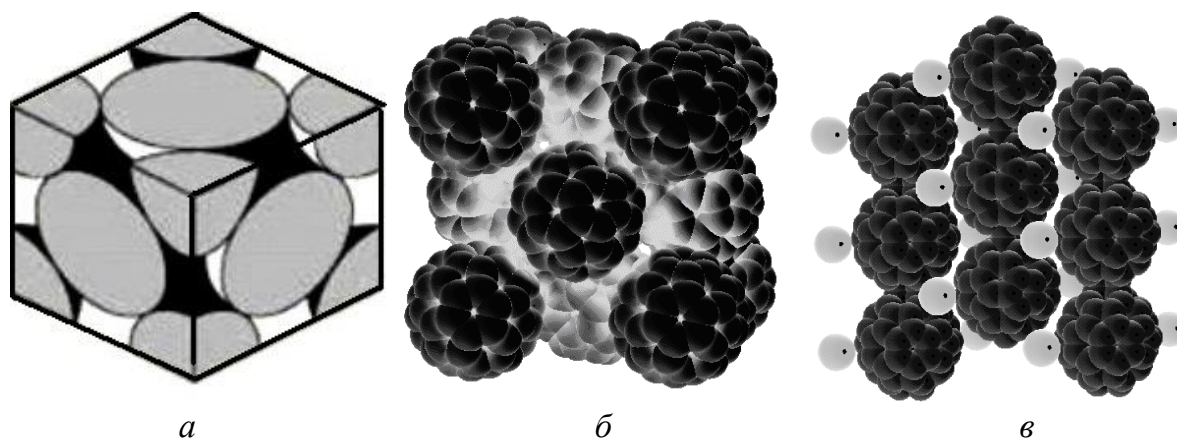


Рисунок 6.8 – Структура фуллерита:

а - схематическое изображение элементарной ячейки ГЦК-решетки фуллерита;

б - представление элементарной ячейки фуллерита с помощью молекул C_{60} ;

в – структура легированного рубидием фуллерита

Молекулы C_{60} , занимая определенные места в гранецентрированной решетке, при комнатной температуре вращаются вокруг положения равновесия с частотой 10^{12} с^{-1} . По мере понижения температуры ($T < 260 \text{ К}$) свободное вращение молекул переходит в ограниченное (утрачивается одна из трех степеней свободы), симметрия понижается, происходит фазовый переход с формированием примитивной кубической решетки. Далее при $T \sim 86 \text{ К}$ наблюдается еще один фазовый переход, вращение полностью прекращается, состояние кристалла становится стеклоподобным.

Поскольку 60-атомная молекула фуллерена имеет диаметр $\sim 0,71 \text{ нм}$, размеры элементарной ячейки ГЦК-решетки весьма внушительны: каждая сторона куба (параметр решетки) равна $1,42 \text{ нм}$, а расстояние между ближайшими соседями составляет около 1 нм . В обычных кристаллах, состоящих из атомов и имеющих ГЦК-решетку, сторона куба не превышает $0,4 \text{ нм}$, а расстояние между ближайшими соседями – $0,3 \text{ нм}$.

Логично предположить, что вещество, состоящее из столь удивительных молекул, будет обладать и необычными свойствами.

Твердый фуллерит является полупроводником и обладает фотопроводимостью. При облучении видимым светом его электрическое сопротивление уменьшается.

В результате легирования, т.е. заполнения междоузлий, рис. 6.7, в, возможно формирование на основе фуллерита новых материалов (*фуллеридов*) с широким диапазоном свойств, а, значит, возможностей.

Так, при легировании (например, щелочными металлами – литием Li, натрием Na, калием K, рубидием Rb, цезием Cs) фуллериты становятся электропроводными с возможным переходом в сверхпроводящее состояние при определенной критической температуре T_c (от 18 до $42,5 \text{ К}$ в зависимости от металла). Таким образом, металлофуллерены при достаточно простом составе являются одними из самых высокотемпературных сверхпроводников.

♦ Исследования показали, что *поликристаллический фуллерит может служить сырьем для синтеза самого твердого и самого дорогого материала – алмаза*. При этом для перевода фуллерита в алмаз требуются менее «жесткие» условия, чем для превращения поликристаллического графита в алмаз: давление $P \sim 0,2 \text{ ГПа}$ и комнатная температура; для перехода графит-алмаз необходимы следующие параметры: $P = 4,5 \dots 6,5 \text{ ГПа}$ и $T \sim 1500 \text{ К}$. Давление, требуемое для превращения фуллерена в алмаз, снижается с ростом температуры.

В общем виде перспективные области применения фуллеренов представлены в табл. 6.2.

Таблица 6.2 – Перспективные области применения фуллеренов

Основные направления и области применения	Материалы и устройства на основе фуллеренов
Создание новых конструкционных материалов с уникальными свойствами	Конструкционные сплавы высокой прочности на основе модификации фуллеренами Тканые материалы специального назначения (ленты, полотна, паруса, сверхпрочные нити) на основе полимерных молекул, модифицированных фуллеренами Радиозащитные материалы на основе графита, модифицированного фуллеренами Бетонополимеры повышенной прочности Уплотняющие материалы на основе графита, модифицированного фуллеренами
Функциональные покрытия и защитные технологии	Сверхтвердые покрытия для инструмента Антифрикционные покрытия Упрочнение и стабилизация лакокрасочных материалов Повышение адгезии и влагозащитных свойств лаков
Смазочно-охлаждающие материалы	Повышение эффективности смазочно-охлаждающих технологических составов в металлообработке Эффективные добавки в масла
Полимеры и резины	Производство полиэтилена с повышенным сроком эксплуатации и хранения Производство полиэтилена трубных марок с повышенной прочностью и эластичностью Защитные стекла Производство шин повышенной проходимости
Микроэлектроника	Алмазоподобные пленки Материалы микросенсоров Субмикронные резисторы Запоминающие среды со сверхвысокой плотностью
Транспорт	Присадки к маслам и смазкам, повышающие износостойкость пар трения в машинах и механизмах Антизадириные составы для узлов, работающих в условиях повышенных нагрузок Композиты для тормозных колодок скоростных транспортных средств наземного и воздушного транспорта с повышенной теплоотдачей и износостойкостью
Электротехника	Композиционные материалы для скользящих сильноточных электрических контактов с повышенным ресурсом работы Материалы электродов химических источников тока Элементы сверхпроводящих конструкций
Оптика и радиоэлектроника	Материалы защитных экранов Материалы разветвителей в волоконно-оптических сетях Материалы для нелинейной оптики, модуляторы света
Энергетика	Емкостные литиевые аккумуляторы Солнечные батареи
Медицина	Материалы эффективного диализа Материалы для защиты от радиации (в том числе солнечной) Высокоэффективные сорбенты медицинского назначения

6.2.5. Неуглеродные фуллерены

Существует множество предсказанных на основе теоретических расчетов стабильных замкнутых фуллереноподобных структур, состоящих не только из атомов углерода, но и из атомов других элементов.

На практике подобные структуры получены на основе атомов кремния.

Потенциальными применениями кремниевых фуллереновых шарообразных молекул являются компоненты квантовых компьютеров, химические катализаторы, сверхпроводники.

Первый металлический аналог фуллерена синтезирован в 2006 г. из атомов золота. Причем для создания самой маленькой сферической молекулы «золотого» фуллерена понадобилось лишь 16 атомов золота, рис. 6.9; синтезированы также аналогичные молекулы из 17-ти, 18-ти атомов.



Рисунок 6.9 – «Золотой» фуллерен

Полученные молекулы устойчивы при комнатной температуре и могут существовать самостоятельно.

Подобные нанокластеры золота проявляют достаточно сильные каталитические свойства и могут найти широкое применение в разных областях: при защите водородных топливных ячеек от загрязнения окисью углерода; в процессах преобразования паров метана в водород; в автомобилях (способствуют разложению оксидов азота и монооксида углерода в безопасные для человека вещества); в противопожарной защите (маски для пожарников).

Одними из наиболее перспективных областей применения «золотого» фуллерена являются биотехнологии и медицина.

Например, разработан метод доставки ДНК в живую клетку при помощи наночастиц золота; исследуется механизм воздействия частиц данного металла на аутоиммунные заболевания человеческого организма.

6.3. Углеродные нанотрубки

6.3.1. Структура и виды углеродных нанотрубок

Вслед за открытием фуллерена наступила очередь других наноразмерных структур на основе углерода.

Одним из таких материалов, который имеет уже сегодня достаточно разнообразные области применения и большие перспективы использования в будущем, стали **углеродные нанотрубки (УНТ)**, представляющие собой протяженные структуры в виде полого цилиндра, состоящие из одного или нескольких свернутых в трубку графитовых слоев с гексагональной организацией углеродных атомов, рис. 6.1, 6.10.

УНТ как новая аллотропная форма углерода были открыты японским физиком С. Ииджима в 1991 г.

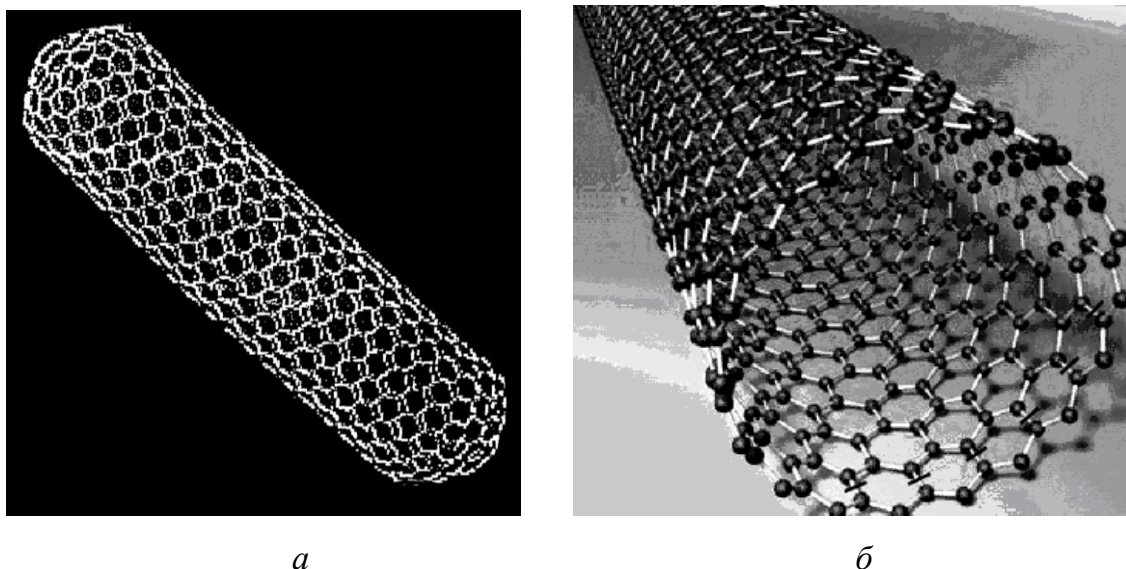


Рисунок 6.10 – Схематическое изображение углеродной нанотрубки (*а*) и расположение атомов на ее поверхности (*б*)

Диаметр УНТ составляет 1...150 нм, а длина измеряется десятками и сотнями микрометров и постоянно увеличивается по мере усовершенствования технологии их получения.

На поверхности трубки атомы углерода расположены в вершинах правильных шестиугольников. Концы трубки закрыты с помощью шести пятиугольников. Фактически нанотрубки можно представить как лист графита, свернутый в бесшовный цилиндр.

Углеродные нанотрубки могут иметь различную атомную структуру и, соответственно, разные свойства.

И хотя углеродные нанотрубки в действительности не образуются путем сворачивания графитовых плоскостей, разные структуры трубок можно объяснить, рассматривая мысленные способы сворачивания графитового листа в цилиндр, рис. 6.11.

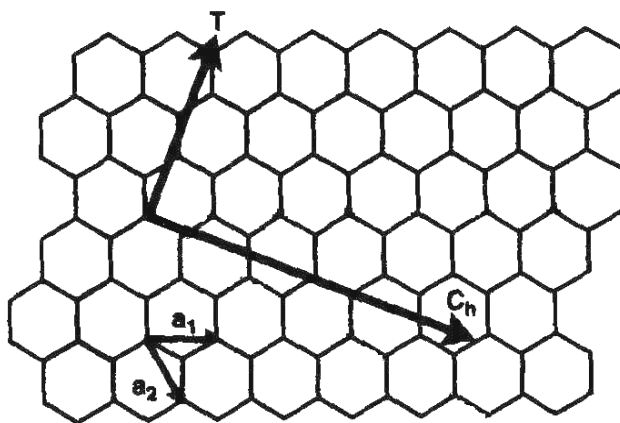


Рисунок 6.11 – Возможные ориентационные направления сворачивания графитового листа при образовании нанотрубок различной структуры; a_1 и a_2 – базисные векторы двумерной элементарной ячейки; C_n – направление, перпендикулярное вектору T вдоль окружности трубки

Так, например, нанотрубку можно получить сворачиванием графитового листа вокруг оси T , см. рис. 6.11, которая может быть по-разному ориентирована относительно базисных направлений графитовой плоскости.

Если вектор T перпендикулярен С-С – связям в углеродных шестиугольниках, образуются нанотрубки с «кресельной» структурой, рис. 6.12, *а*. Трубки зигзагообразной и хиральной (спиралевидной) структуры, рис. 6.12, *б*, *в*, образуются сворачиванием вокруг других ориентаций вектора T относительно графитового листа.

Существуют, подобно фуллеренам, и многослойные нанотрубки, рис. 6.13, которые отличаются от однослойных значительно более широким разнообразием форм и конфигураций как в продольном, так и в поперечном направлении.

Структура типа "русской матрешки" (*russian dolls*) представляет собой совокупность коаксиально вложенных друг в друга однослойных нанотрубок, см. рис. 6.13, *а*.

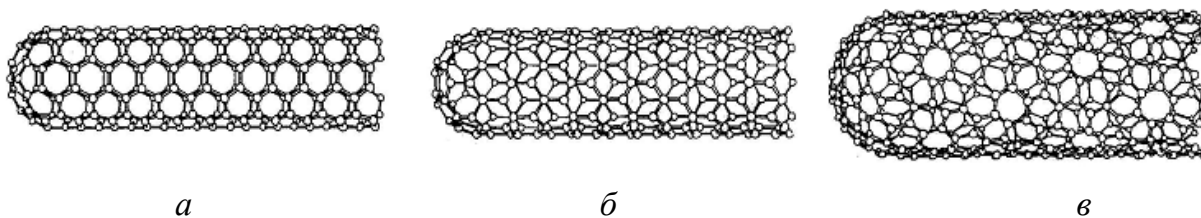


Рисунок 6.12 – Примеры некоторых из возможных структур углеродных нанотрубок, зависящих от способа сворачивания графитового листа:

a - кресельная структура; *б* – зигзагообразная структура, *в* – хиральная (спиралевидная) структура

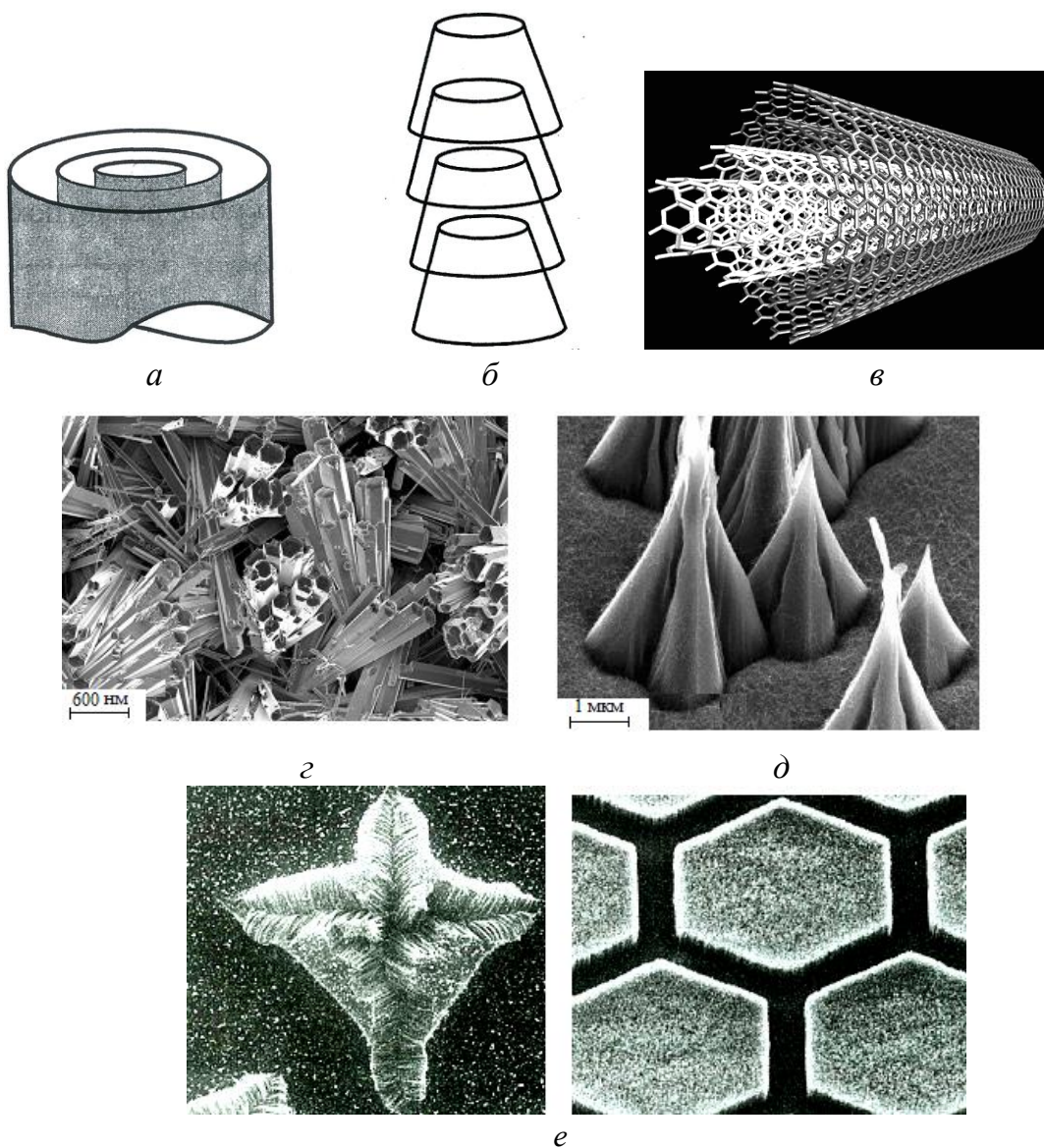


Рисунок 6.13 – Примеры структур на основе углеродных нанотрубок:

a, б – схемы многослойных цилиндрических и конических нанотрубок соответственно;

в – многослойная нанотрубка $C_{60}/C_{240}/C_{540}$; *г* – «колонии» углеродных нанотрубок; *д* – «связки» углеродных нанотрубок на поверхности кремния; *е* – примеры нанотрубок, искусственно (каталитически) выращенных в специальных шаблонах

Другая разновидность этой структуры представляет собой совокупность вложенных друг в друга коаксиальных призм, рис. 6.13, б. Есть структуры, напоминающие свиток. Для всех этих структур расстояния между соседними графитовыми слоями близко к величине 0,34 нм, т.е. расстоянию между соседними плоскостями кристаллического графита. Реализация той или иной структуры в конкретной экспериментальной ситуации зависит от условий синтеза нанотрубок.

В настоящее время выращивают в достаточных количествах не только одиночные нанотрубки, но также их упорядоченные агрегаты – связки (*bundles*), колонии (*arrays*) и тросы (*ropes*), рис. 6.13, г, д, которыми можно манипулировать при создании приборов и устройств.

В качестве основы функциональных материалов и устройств наиболее перспективны однородные однослойные нанотрубки, которые могут быть практически бездефектными.

6.3.2. Получение углеродных нанотрубок

Основной проблемой широкого практического применения данного класса наноматериалов является сложность и дороговизна методов их производства, а также ограничение размеров трубок (трубки сантиметровой длины и сегодня являются уникальными).

По аналогии с фуллеренами углеродные нанотрубки получают преимущественно *возгонкой графита с последующей десублимацией при дуговом синтезе*, см. п. 6.2.2, при изменении некоторых технологических параметров процесса – силы тока в дуге, напряжения, давления гелия, введения каталитических добавок в графитовый анод (кобальта, никеля, железа).

Дуговым методом получают однослойные трубки диаметром 1...5 нм и длиной ~ 1 мкм.

Для получения нанотрубок большего диаметра (до 10...20 нм) и длины (до 100 мкм) используют *метод лазерного испарения графитовой мишени* (метод лазерной абляции), рис. 6.14.

В данном методе графитовая мишень, содержащая небольшие количества кобальта и никеля в качестве катализаторов, стимулирующих формирование зародышей углеродных нанотрубок, расположена внутри кварцевой трубки, помещенной в цилиндрическую печь с температурой 1300...1500 К.

Вдоль печи прокачивают буферный газ – гелий или аргон.

Мишень облучают лазером (энергия луча ~ 140 МДж, длительность импульсов излучения ~ 10 нс, диаметр луча $\sim 1,5$ мм).

Под действием лазерного излучения графит нагревается, происходит его испарение. Углерод выносится подаваемым инертным газом из нагретой области и конденсируется на поверхности водоохлаждаемого медного коллектора.

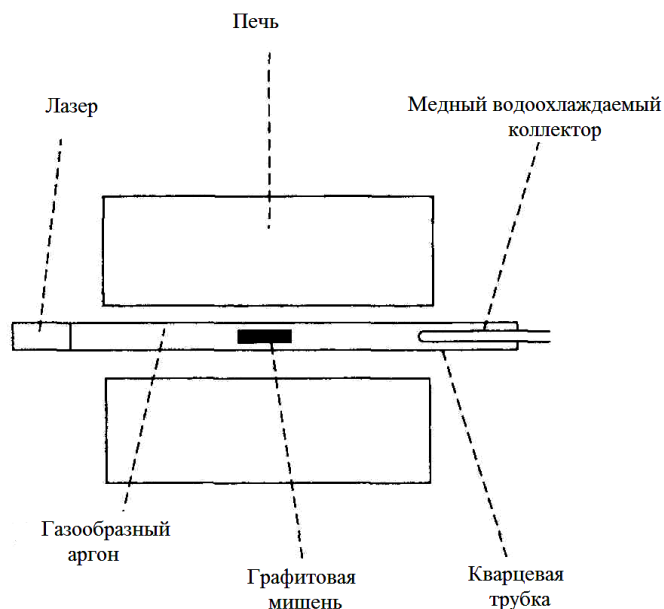


Рисунок 6.14 – Установка для синтеза углеродных нанотрубок лазерным испарением

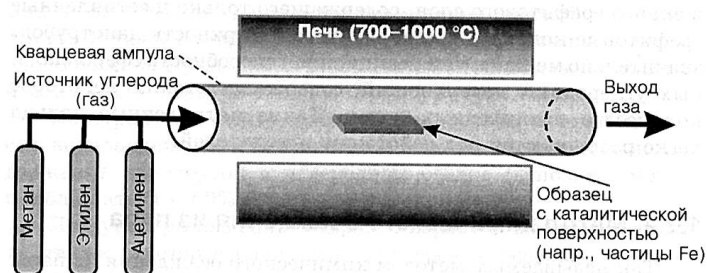
В получаемом осадке, кроме углеродных трубок, содержатся также частицы графита и фуллерена, поэтому следующая стадия – выделение углеродных трубок из получаемого конденсата.

При добавлении в мишень различных катализаторов и использовании одновременно нескольких лазеров с разной длиной волны можно добиваться получения нанотрубок разных видов.

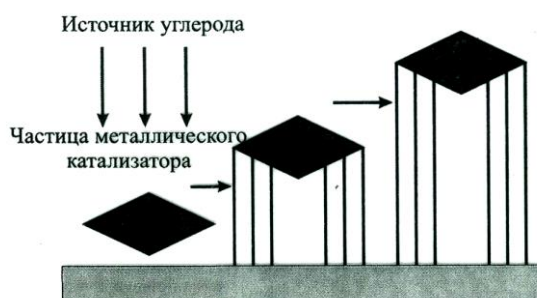
Другая группа методов получения нанотрубок, аналогично фуллеренам, состоит в *пиролитическом разложении углеводородов*.

По выбору исходных реагентов и способам ведения процессов данная группа имеет значительно большее число вариантов, чем процесс возгонки и сублимации графита.

На рис. 6.15, а показана схема получения углеродных нанотрубок при пропускании углеводорода (чаще всего, ацетилена) над катализатором (железо-, кобальт- или никельсодержащим), на поверхности частиц которого происходит разложение молекул углеводорода.



а



б

Рисунок 6.15 – Схема установки для получения нанотрубок методом химического осаждения из пара при пиролизе углеводорода (а) и механизм роста углеродных нанотрубок (б)

В данном процессе активные радикалы углерода (атомы, ионы) из газообразного углеводорода растворяются в металле-катализаторе, прорастают вверх, рис. 6.15, б, одновременно перемещая частицы катализатора и формируя самосборкой углеродные нанотрубки.

В технологиях, основанных на пиролизе углеводородов, обеспечивается более четкое управление процессами образования нанотрубок. Данные методы в большей степени подходят для крупномасштабного производства и позволяют производить не только сами углеродные наноматериалы, но и определенные структуры на подложках, имеющие практическое применение, макроскопические волокна из нанотрубок, а также композиционные материалы, армированные углеродными нанотрубками.

В большинстве случаев синтез УНТ сопровождается образованием других модификаций углерода – фуллеренов, аморфного углерода, поэтому очистка (химическими способами, физико-химическими и механическими) от примесей является важной составной частью процесса синтеза.

Технология получения «заполненных» (инкапсулированных) трубок основана на сжигании смеси нанотрубок с вводимым веществом (например, металлом) при повышенной температуре. Раплавленный металл удаляет полусферические «шапочки», закрывающие концы УНТ и за счет капиллярных сил «всасывается» во внутреннюю полость нанотрубок.

Разработаны также *технологии управляемого роста массивов углеродных нанотрубок на подложке*, в том числе упорядоченных рядов, с вертикальным и горизонтальным направлением роста, рис. 6.16. Данные процессы могут быть реализованы на подложках достаточно большой площади и полностью совместимы со стандартной кремниевой технологией производства интегральных микросхем.

Фуллерены и углеродные нанотрубки сегодня являются уже вполне доступными материалами, производство которых реализуется в промышленных масштабах, см. рис. 5.1. Основные поставщики данных материалов на мировой рынок – фирмы и компании США, Германии, Японии и Швейцарии.

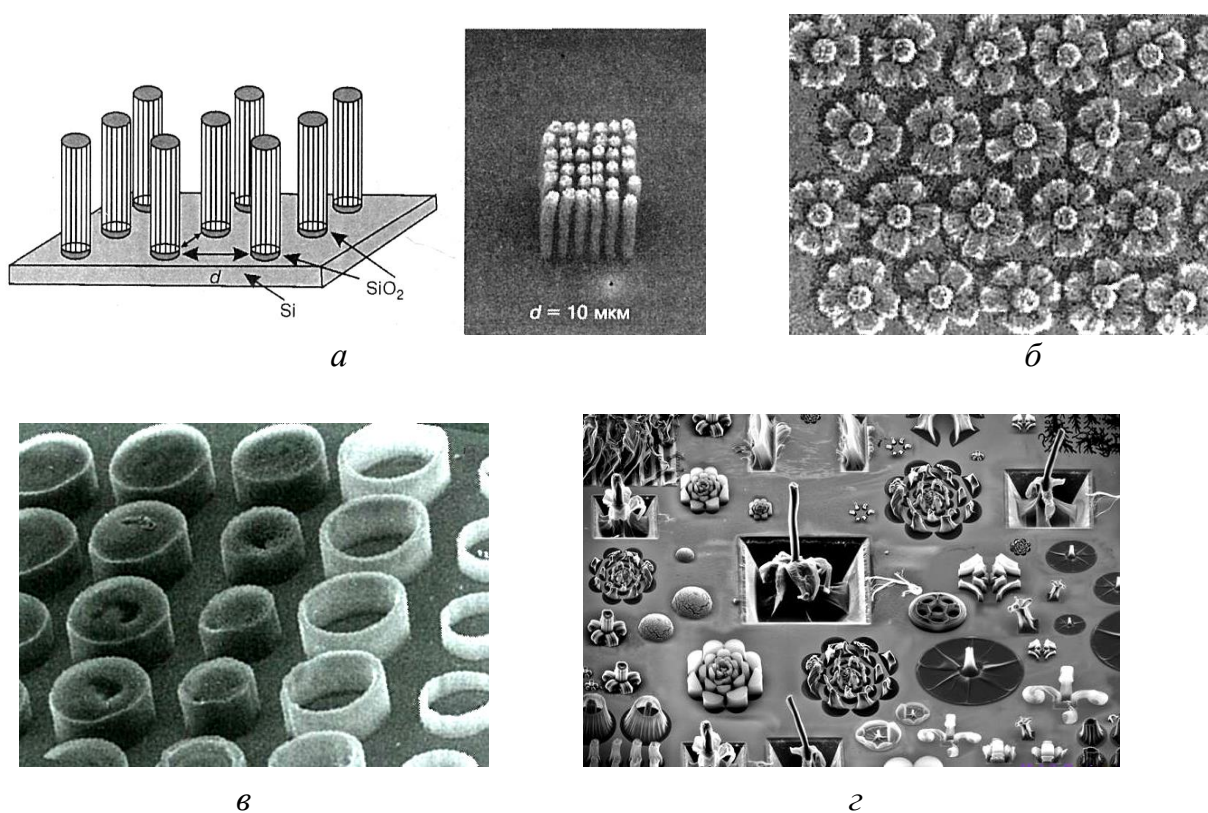


Рисунок 6.16 – Управляемый рост упорядоченных массивов нанотрубок:
a – схема получения колонн из вертикально упорядоченных нанотрубок;
б – вертикальные (в центре) и горизонтальные ориентированные нанотрубки;
в – искусственно выращенная решетка из многослойных углеродных нанотрубок;
г – массив выращенных нанотрубок для создания микросхем

6.3.3. Свойства углеродных нанотрубок и перспективы их применения

Рассматриваемая форма углерода занимает по своей структуре промежуточное положение между графитом и фуллереном. Однако многие свой-

ства нанотрубок не имеют ничего общего с указанными структурами. Это позволяет рассматривать данные углеродные образования как самостоятельный материал.

Благодаря особенностям своего строения (высокой прочности связи, рекордно высокой плотности упаковки атомов, отсутствию или малой плотности дефектов структуры) нанотрубки имеют уникальные физико-химические, механические свойства.

Увеличение разнообразия необычных свойств нанотрубок и широкие перспективы создания на их основе функциональных и конструкционных материалов открывает **модифицирование УНТ**, которое может быть осуществлено несколькими способами:

- заполнением внутренних полостей веществами, изменяющими их электронные, магнитные или механические свойства;
- «прививкой» к УНТ различных функциональных групп;
- замещением части углеродных атомов в УНТ на атомы других элементов;
- частичным или полным «раскрытием» двойных связей на боковых поверхностях путем присоединения тех или иных реагентов;
- интеркаляцией (внедрением) атомов или молекул в «межтрубное» пространство.

Среди многих необычных свойств углеродных нанотрубок и их модификаций важнейшими являются следующие.

▼ **Высокие прочность и удельная прочность.** Несмотря на кажущуюся хрупкость и даже ажурность, нанотрубки демонстрируют высокие значения прочности на растяжение и на изгиб.

Связи между атомами углерода в графитовом листе являются самыми сильными среди известных. С учетом того, что плотность однослойных углеродных нанотрубок более, чем в 5 раз меньше плотности стали, а прочность более, чем в 20 раз выше, удельная прочность нанотрубок может более, чем в сто раз превышать аналогичный параметр для стали.

Модуль Юнга E углеродных нанотрубок составляет от 0,5 до 2 ТПа (для стали $E = 0,21$ ТПа), что определяет их высокую жесткость. При этом углеродные нанотрубки весьма упруги при изгибе, что обусловлено малой толщиной стенки нанотрубки ($\sim 0,34$ нм), их практически бездефектностью; кроме того, углеродные кольца стенок в виде почти правильных шестиугольников при изгибе меняют свою структуру, но не рвутся, рис. 6.17.

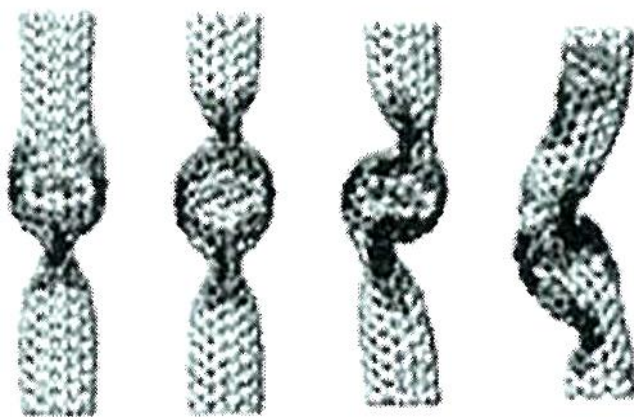


Рисунок 6.17 – Поведение углеродных нанотрубок при деформации

Из таких трубок можно изготавливать легкие композитные материалы предельной прочности для нужд техники нового века – силовых элементов мостов и строений, несущих конструкций компактных летательных аппаратов, элементов турбин, силовых блоков двигателей с предельно малым удельным потреблением топлива и т.д.

Одна из заманчивых перспектив в этом плане – создание космических лифтов, способных осуществлять транспортировку грузов на космические станции. Небольшая нить диаметром 1 мм, состоящая из нанотрубок, могла бы выдержать груз в 20 т, что в несколько сотен миллиардов раз больше ее собственной массы. Подобные работы ведутся в лабораториях NASA.

Углеродные трубки – идеальный упрочняющий (армирующий) материал для композиционных материалов с полимерной, металлической матрицей. Например, добавка лишь 10...12 вес. % многослойных углеродных нанотрубок к полипропилену приводит к удвоению его прочности на разрыв; добавка 5 об. % нанотрубок к алюминию увеличивает прочность на разрыв вдвое.

Одной из важнейших задач технологии в области новых углеродных материалов заключается в создании нанотрубок «бесконечной» длины.

▼ **Электрические свойства.** Одной из причин высокой проводимости углеродных нанотрубок является очень малое количество дефектов, вызывающее рассеяние электронов.

Углеродные нанотрубки могут стать идеальными соединительными нанопроводами. Ожидается, что электрические кабели, выполненные из нанотрубок, при комнатной температуре будут иметь электропроводность на два порядка выше, чем медные кабели. Дело за технологией, позволяющей производить трубки достаточной длины и в достаточном количестве.

Уникальной особенностью нанотрубок является то, что их электропроводность зависит от их диаметра и хиральности (направления сворачивания трубки относительно графитового листа). В зависимости от этих факторов нанотрубки могут проявлять металлические (нанотрубки с кресельной структурой, см. рис. 6.12) или полупроводниковые (зигзагообразная структура) свойства.

▼ **Полевая эмиссия и экранирование.** Если вдоль оси углеродной нанотрубки приложить небольшое по величине электрическое поле, то с ее концов будет происходить интенсивная эмиссия электронов. Подобные явления называют полевой эмиссией. Одно из применений данного эффекта – создание плоских панельных дисплеев для телевизоров и компьютеров.

По габаритам и уровню потребляемой мощности мониторы с плоским экраном на матрице из углеродных нанотрубок существенно превышают традиционные высоковольтные кинескопы, а по яркости свечения и угла зрения – дисплеи на жидких кристаллах.

Высокая электропроводность углеродных нанотрубок означает, что они будут плохо пропускать электромагнитные волны. Композитный пластик с нанотрубками может стать при этом легким материалом, экранирующим электромагнитное излучение. Подобные применения важны для военной области, защиты компьютеров и электронных устройств.

▼ **Электромеханические свойства.** Обнаружение электромеханического эффекта в углеродных нанотрубках стало настоящей сенсацией.

Сущность электромеханического эффекта состоит в значительном изменении электрической проводимости нанотрубки даже при небольшом изгибе.

При подаче на нанотрубку внешнего потенциала она испытывает притяжение к контрэлектроду и изгибается на некоторый угол, т.е. способна преобразовывать электрическую энергию в механическую и обратно. Простейшими из возможных применений этого эффекта могут быть микрофон с активным преобразователем на основе нанотрубок, преобразователь электромагнитного сигнала в звуковые колебания, сверхминиатюрный транзистор и т.д.

▼ **Эффект свечения нанотрубок** состоит в том, что наблюдается их свечение при пропускании через них электрического тока. Свечение возникает при рекомбинации в узком поперечном слое потоков движущихся навстречу друг другу электронов и дырок (электронных вакансий).

▼ **Квантовые свойства.** Нанотрубки – уникальные протяженные квантовые объекты, поскольку их диаметр меньше длины волны электрона, а длина – макроскопическая, что является основой для их использования в качестве квантовых колец и нанокатушек, цилиндрических резонаторов лазеров ультрафиолетового диапазона.

▼ **Свойства легированных нанотрубок.** Аналогично фуллеренам, в пустоты внутри нанотрубок также можно помещать атомы других веществ.

Легирование нанотрубок примесями замещения или внедрения позволяет управлять в широком диапазоне электрическими, оптическими, механическими и другими свойствами и имеет большое значение для прикладных задач, поскольку нанотрубку, заполненную проводящим, полупроводящим или сверхпроводящим материалом, можно рассматривать как наиболее миниатюрный из известных к настоящему времени элементов микроэлектроники.

▼ **Изменение свойств при адсорбции чужеродного атома или молекулы.** В соответствии с этим возникло новое направление, которое получило название «ковалентной химии углеродных нанотрубок».

Оно заключается в поиске и присоединении к УНТ радикалов, которые повышают чувствительность нанотрубки к измерению малых концентраций веществ. Присоединенные функциональные группы (радикалы) образуют своеобразную «шубу» у нанотрубки, которая реагирует на присоединение определенного «чужого» атома или молекулы. Подбором «шубы» можно измерять концентрацию различных сложных молекул, в том числе ДНК, и использовать нанотрубки в качестве чувствительных химических и биологических сенсоров.

На базе адсорбции, а также легирования возможно создание уникальных композиционных материалов, рис. 6.18, для различных применений.

▼ **Капиллярные свойства.** Благодаря капиллярным эффектам в нанотрубки можно не только «загонять» атомы и молекулы поодиночке, но и буквально «вливать» вещество, что позволяет использовать нанотрубки как микроскопические контейнеры для безопасной перевозки химически и биологически активных веществ – белков, ядовитых газов, компонентов топлива и даже расплавленных металлов. Операция «запаивания» и «распаивания» концов нанотрубок уже вполне под силу современной технологии.

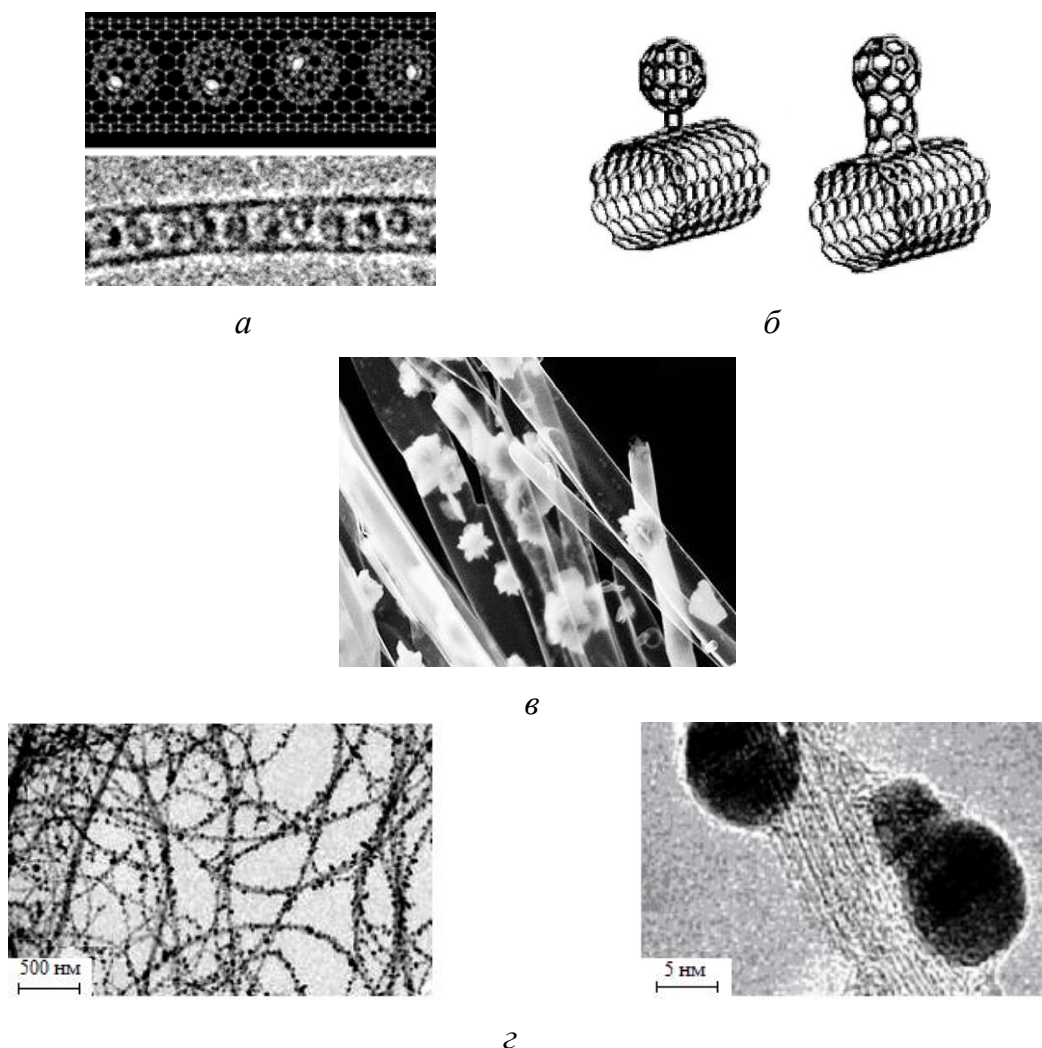


Рисунок 6.18 – Примеры композиционных структур на основе нанотрубок:

- а* – композиционный материал «фуллерен-нанотрубка» (схематическое представление и СТМ-изображение): внутри углеродной нанотрубки находится цепочка из фуллеренов C_{60} с внедренными в них атомами гадолиния Gd;
- б* – «гибридный наноматериал» из одностенных углеродных нанотрубок, к внешней стороне которых «привиты» молекулы фуллеренов;
- в* – композиционный материал «нанотрубки-наночастицы» на основе углеродных трубок с наночастицами кобальта в их полости; *г* – композит из углеродных нанотрубок с осажденными на них наночастицами серебра

▼ Совокупность необычных свойств углеродных трубок – наноразмер, высокая прочность, упругость, способность развивать резонансные механические колебания, частота которых определяется геометрией трубки и ее упругостью, проявление **«интеллектуальных» свойств** позволяют использовать данные структуры в качестве высокочувствительных инструментов и приборов, зондов СЗМ, рис. 6.19.

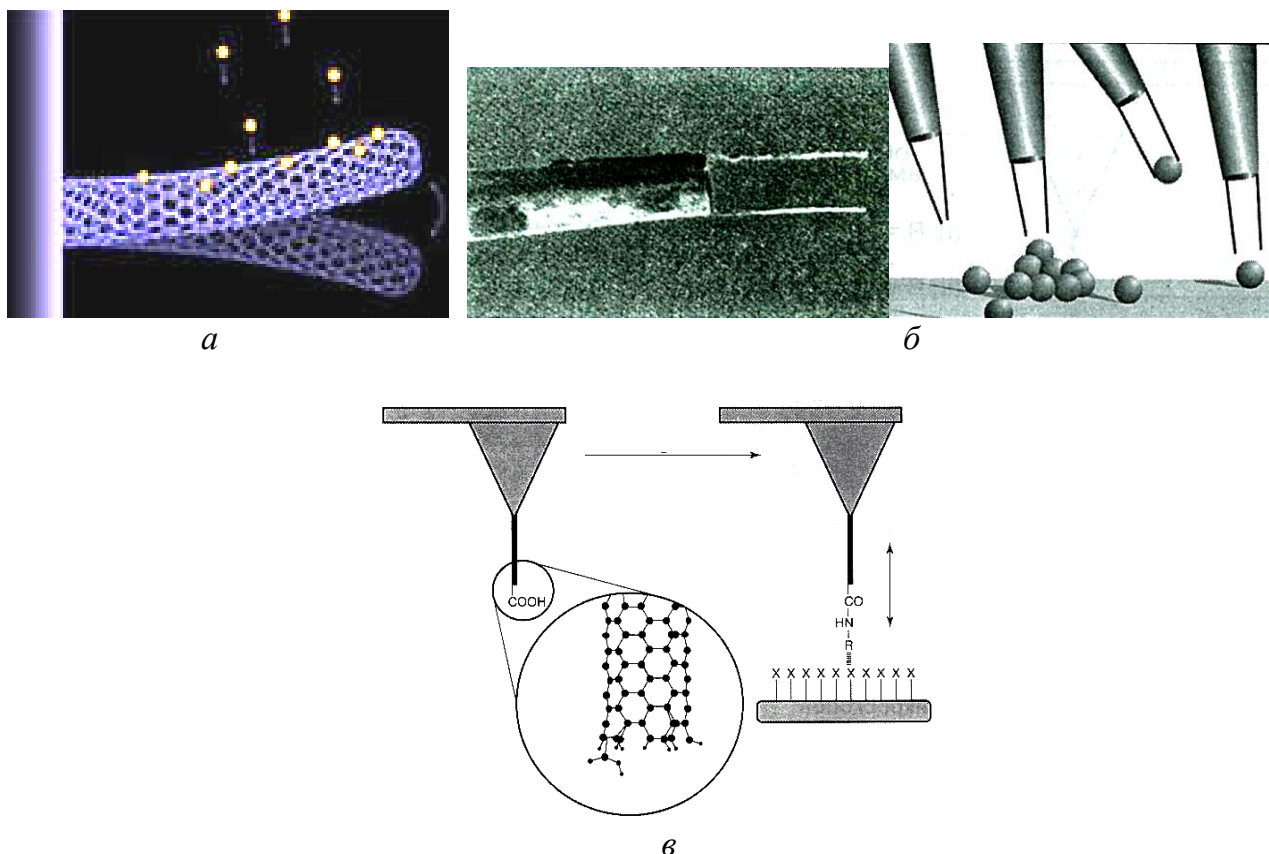


Рисунок 6.19 – Некоторые примеры применения «интеллектуальных» свойств нанотрубок:

а – нановесы: под действием груза нанотрубка изгибается и изменяется частота ее собственных колебаний, что позволяет «взвесить» объект массой $10^{-12} \dots 10^{-15}$ г; *б* – нанопинцет, с помощью которого можно осуществлять захват и перенос частиц нанометровых размеров; *в* – химически модифицированные нанотрубки в качестве зонда АСМ для исследования химического состава поверхности

Необычные свойства предопределяют широкое практическое применение нанотрубок – и как самостоятельного материала (микроэлектроника, электротехническая, химическая промышленность, биологические и медицинские применения), и как элементарного объекта нанотехнологий при создании покрытий, композиционных материалов предельной прочности (машиностроение, строительство, медицина и т.д.).

По объемам производства углеродные нанотрубки занимают второе место среди различных групп наноматериалов, см. рис. 5.1.

Гораздо больший интерес исследователей к нанотрубкам, нежели к фуллеренам, объясняется тем, что они намного более технологичны – с протяженными объектами легче работать, чем с наноскопическими «шариками» фуллеренов.

6.3.4. Неуглеродные нанотрубки

Кроме углеродных нанотрубок возможно также формирование нанотрубок неорганических материалов – боридов, карбидов, нитридов, оксидов и т.д., обладающих уникальными, отличными от массивных материалов свойствами.

С учетом ключевой роли слоистой структуры в формировании нанотрубок можно сделать вывод о том, что почти все слоистые соединения с относительно слабым межслоевым взаимодействием могут быть свернуты в нанотрубки. К ним относят различные графитоподобные структуры, состоящие не только из гексагонов, но и из других 4-, 6-, 8-, 10-, 12-членных колец, например, BN-колец (нанотрубки на основе нитрида бора), гексагональные слои нитрида углерода (C_3N_4); халькогениды типа PbSe, GaSe, их смешанные соединения, редкоземельные и актиноидные борокарбиды (YB_2C_2) и многие другие. Таким образом, теоретически число возможных неорганических нанотрубок огромно.

Практически реализовано получение нанотрубок на основе нитрида бора BN, ведутся работы по синтезу нанотрубок карбида кремния SiC.

Исследование неуглеродных нанотрубок лишь на начальной стадии своего развития, однако некоторые результаты, в том числе прикладного характера, уже сегодня заслуживают внимания.

Установлено, например, что свойства неуглеродных нанотрубок более разнообразны, чем углеродных, а некоторые, например, пьезоэлектрические, у углеродных вообще отсутствуют.

Предполагается, что неуглеродные нанотрубки имеют большую, чем углеродные, емкость для накапливания и хранения водорода и других газов.

Неуглеродные нанотрубки имеют гораздо большие потенциальные возможности как химические реагенты и катализаторы.

Среди множества неуглеродных нанотрубок существует большой класс уникальных нано- и микротрубок, построенных из натуральных протеинов (белков, состоящих из остатков аминокислот). На рис. 6.20 показан пример протеиновых нанотрубок, образованных путем самосборки кинезинов – ячеек протеина.

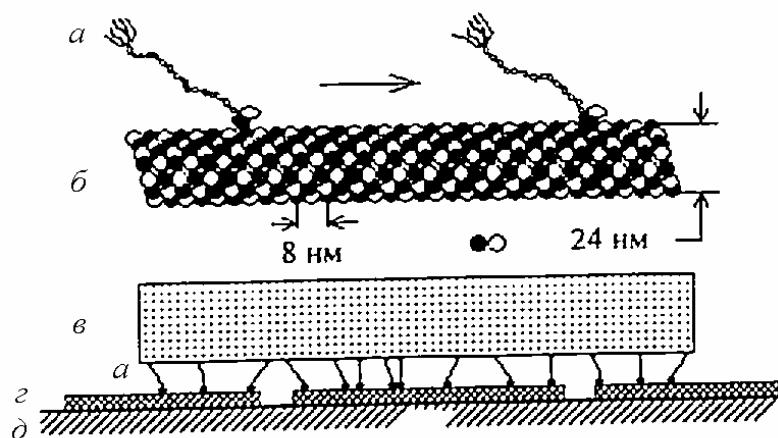


Рисунок 6.20 – Протеиновая нанотрубка (б) в качестве шагового двигателя с кинезинами (а), питающими биоэнергией микрочип (в), который катится по нано-трубкам (з), распределенным на поверхности (д)

Протеиновая трубка представляет собой своеобразный шаговый двигатель, способный преобразовывать химическую энергию в механическую. Такие кинезиновые протеины являются своего рода биологическими машинами и способны обеспечивать транспортные функции и процессы движения.

Так, ученые соединили кинезин и кремниевый микрочип и показали, что микрочип может двигаться по неподвижным протеиновым микротрубкам, как по рельсам железной дороги, см. рис. 4.20.

Предполагается, что кинезины, связанные с другими частями искусственных наномашин, таких как шестерни, роторы, рычаги, могут быть интегрированы в различные наноскопические биороботы (генераторы, насосы, биосенсоры, медицинские имплантаты и т.д.).

6.4. Графен

Графен представляет собой двумерную аллотропную модификацию углерода, образованную слоем атомов углерода толщиной в один атом, находящихся в sp^2 -гибридизации и соединенных посредством σ - и π -связей в гексагональную двумерную кристаллическую решетку, см. рис. 6.1, 6.21. Его можно представить как одну плоскость графита, отделенную от объемного кристалла.

Данный материал синтезирован в 2004 г. в Манчестерском университете (Великобритания), за его создание ученым А. Гейму и К. Новоселову в 2010 г. присуждена Нобелевская премия.

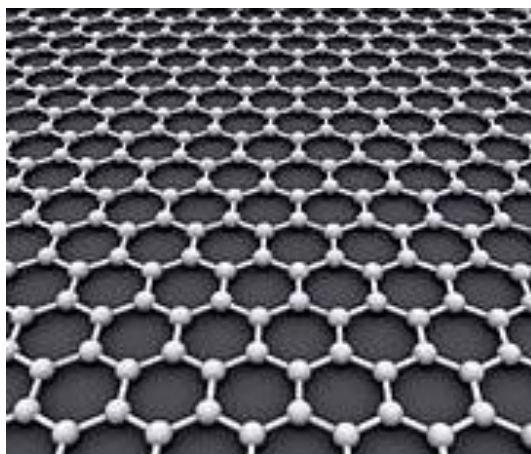


Рисунок 6.21 – Структура графена (расстояние между атомами 0,142 нм)

Среди замечательных свойств графена – высочайшая механическая прочность (по этому показателю он в 100 раз превосходит сталь аналогичной толщины), высокая теплопроводность (коэффициент теплопроводности в 10 раз выше, чем у меди), максимальная подвижность электронов из всех известных материалов.

Графен обладает невероятным потенциалом применения.

Предполагается, что появится новый класс «графеновой наноэлектроники» с базовой толщиной транзисторов до 10 нм. Графен все чаще называют «фундаментом» будущей электроники.

Сочетание прозрачности, хорошей электрической проводимости и эластичности графена привело к мысли использовать его при создании сенсорных дисплеев и фотоэлементов для солнечных батарей.

Другие возможные области применения – использование графена в качестве высокочувствительного сенсора для обнаружения отдельных молекул химических веществ; изготовление электродов в ионисторах (суперконденсаторах) для использования их в качестве перезаряжаемых источников тока.

«Особый статус» графена среди аллотропных модификаций углерода связан также с тем, что он является двумерным строительным материалом для других аллотропных модификаций углерода – фуллеренов, рис. 6.22, *а*, нанотрубок, рис. 6.22, *б*, графита, рис. 6.22, *в*.

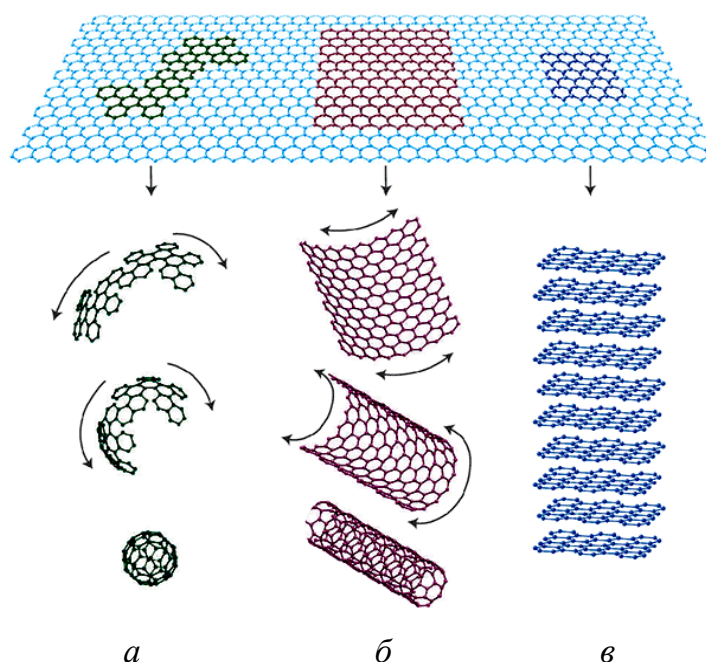


Рисунок 6.22 – Графен как строительный материал для других аллотропных модификаций углерода

6.5. Выводы

1. Углеродные многоатомные кластерные образования играют особую роль среди различных групп наноматериалов благодаря неординарности углерода как химического элемента, многообразию получаемых структур, огромному диапазону их необычных свойств. Среди наиболее перспективных новых аллотропных форм углерода, относимых к наноструктурам, – фуллерены, углеродные нанотрубки, графен.

2. Фуллерен представляет собой высокосимметричные сферические и сфероидальные кластеры из атомов углерода, проявляющие «истинно» наноразмерные эффекты и свойства и являющиеся основой принципиально новых классов материалов, устройств, механизмов, приборов.

3. Уникальным наноматериалом являются углеродные нанотрубки, вследствие особенностей структуры (практической бездефектности) проявляющие высокие показатели механических свойств (превышающие свойства известных материалов), широкий диапазон электрических свойств, многие другие необычные свойства (квантовые свойства, эффект свечения, электро-механические свойства) и т.д.

4. Основными методами производства фуллеренов и углеродных нанотрубок являются возгонка (термическое испарение) графита с последующей десублимацией (переходом из газовой фазы в твердое состояние), а также пиролиз (разложение при высоких температурах) углеводородов.

5. На основе фуллеренов и углеродных нанотрубок (и их модификаций) возможно создание широкой гаммы разнообразных материалов с широким пределом разнообразных физических, химических, механических и других свойств. Многие из возможных вариантов практического применения данных материалов уже реализованы.

6. Кластерные структуры на основе фуллеренов и нанотрубок могут быть синтезированы не только из атомов углерода (так называемые неуглеродные фуллерены и нанотрубки).

7. Большие перспективы применения в различных областях имеет открытая сравнительно недавно новая аллотропная форма углерода – графен, который представляет собой пленку графита толщиной в один атом и обладает уникальным сочетанием свойств – механических, теплофизических, электрических.

6.7. Вопросы для самостоятельного контроля

1. Чем обусловлена особая роль углеродных многоатомных кластерных образований среди различных групп наноматериалов?
2. Какие аллотропные модификации углерода Вам известны? Какие из них относят к наноматериалам?
3. Что представляет собой фуллерен?
4. Каковы параметры молекулы фуллерена?
5. Дайте характеристику основных методов получения фуллеренов.
6. Какими свойствами обладает фуллерен?
7. Какие структуры на основе фуллерена Вам известны?
8. Назовите перспективные области применения фуллереновых материалов.
9. Что представляют собой неуглеродные фуллерены?
10. Какими особенностями структуры и свойств обладают углеродные нанотрубки?
11. Опишите необычные механические свойства углеродных нанотрубок и возможности их использования.
12. Укажите методы получения углеродных нанотрубок. Дайте их сравнительную характеристику.
13. Каковы основные области применения углеродных нанотрубок?
14. На основе каких материалов могут быть получены нанотрубки? Какими свойствами обладают неуглеродные нанотрубки?
15. В чем особенность структуры и свойств графена? Каков потенциал его применения?

7. ОБЪЕМНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

К объемным (массивным, компактным, нанокристаллическим) наноматериалам относят материалы с размерами изделий из них в макродиапазоне (более нескольких миллиметров), состоящие из большого числа наноразмерных элементов (кристаллитов), т.е. поликристаллические материалы, зерна которых имеют нанометровые размеры (1...100 нм) во всех трех направлениях, см. п. 1.1.

В 90-е годы немецкий профессор Г. Гляйтер предложил концепцию наноструктуры твердого тела и практически реализовал способ получения компактных материалов с зернами (кристаллитами) нанометрового размера. Им же был введен термин «наноматериалы» (сначала как нанокристаллические, затем наноструктурные, нанофазные, нанокомпозитные и т.д.).

Большой научный и практический интерес к данным материалам вызван, с одной стороны, проявлением ряда необычных, по сравнению с традиционными крупнокристаллическими аналогами, свойств, реализацией особых механизмов деформации, переноса заряда и т.д., а, с другой, возможностью создания на основе данных материалов реальных макроскопических конструкций и устройств, пригодных для промышленного применения.

Производство данных материалов является одним из наиболее финансируемых направлений развития нанотехнологий и базируется на модификации многих известных, достаточно хорошо отлаженных и широко применяемых технологий, в частности, порошковой металлургии, PVD-методах осаждения покрытий, технологиях обработки материалов давлением и т.д.

Наиболее перспективными областями применения данных материалов являются: высокопрочные конструкционные и инструментальные материалы для строительства, машиностроения, приборостроения, обработки материалов; нанокомпозиты; магнитомягкие и магнитотвердые материалы, ферромагнитные материалы для электротехнической и электронной промышленности; пористые материалы для химической и нефтехимической промышленности (катализаторы, адсорбенты, фильтры и сепараторы); материалы для топливных элементов, аккумуляторов и других преобразователей энергии; биосовместимые материалы для применения в медицине, лекарственные препараты и т. д.

7.1. Общая характеристика методов получения

Основные методы получения наноматериалов можно разделить на ряд технологических групп, рис. 7.1: методы на основе порошковой металлургии (компактирование нанопорошков); методы, в основе которых лежит кристаллизация аморфных сплавов; методы, основанные на использовании интенсивной пластической деформации; «поверхностные» технологии (создание покрытий и модифицированных слоев с наноструктурой); комплексные методы, использующие последовательно или параллельно несколько разных технологий.

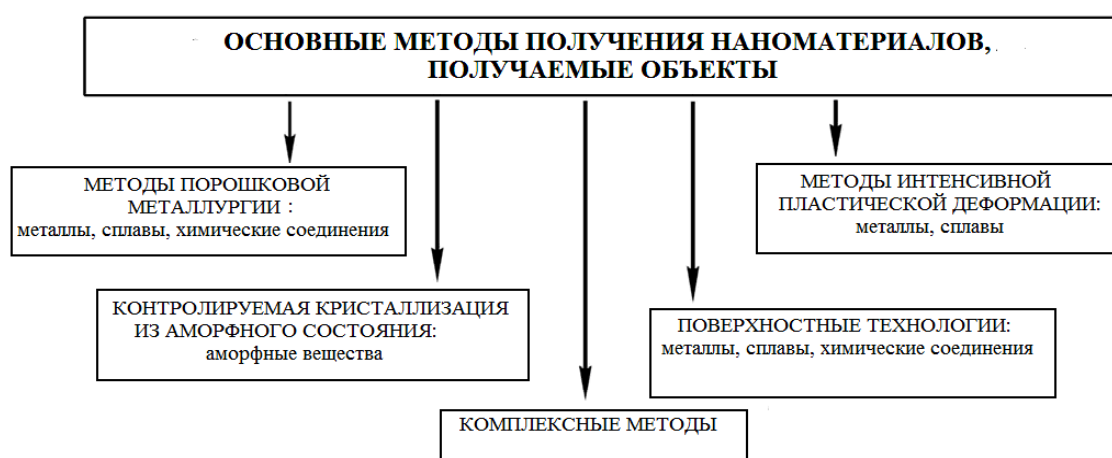


Рисунок 7.1 – Основные методы получения объемных нанокристаллических материалов

Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки, ни один из них не является универсальным, поскольку применим для вполне определенного круга объектов.

Например, порошковые технологии не обеспечивают получение беспористых наноматериалов.

Свойства нанокристаллических металлов и сплавов, полученных с помощью технологии осаждения покрытий, весьма чувствительны к примесям.

Для объемных наноматериалов, полученных различными технологиями, весьма актуальна проблема стабилизации наноструктур для сохранения свойств в реальных эксплуатационных условиях.

Стабилизированные нанокристаллические материалы, вероятнее всего, будут создаваться не на базе металлов, а на основе многокомпонентных систем. Соединения металлов с кислородом, азотом, углеродом, кремнием, бором, имеющие высокую температуру плавления и высокую термическую стабильность, по-видимому, станут основными компонентами материалов

будущего, поскольку позволят создать наноматериалы, стабильно работающие и не меняющие своих свойств в течение всего срока эксплуатации.

7.2. Технологии порошковой металлургии

7.2.1. Особенности компактирования нанопорошков

Именно порошковая металлургия представляет собой наиболее универсальный метод создания нанокристаллической структуры в разнообразных объемных (компактных) материалах – металлических, керамических, композиционных.

Как известно, основными стадиями технологии являются процессы формирования исходной шихты, формования изделий (например, прессованием) с последующим спеканием.

Особенности структурного состояния нанопорошков определяют специфику этих операций по сравнению с традиционной технологией, в частности:

- ◆ большие значения удельной поверхности нанокристаллических порошков создают трудности при их переработке в компактный материал, что требует корректировки применяемых режимов;
- ◆ высокая химическая активность нанопорошков обуславливает сложность их транспортировки к месту переработки; для предупреждения их окисления частицы разными методами покрывают защитной пленкой, которая должна разрушаться и удаляться без остатка при последующем спекании;
- ◆ получение плотных материалов из нанопорошков традиционными методами статического прессования является серьезной проблемой вследствие межчастичных адгезионных сил, относительная величина которых резко возрастает с уменьшением размера частиц и приводит к образованию объединений частиц – агрегатов или агломератов; для преодоления сил адгезионного взаимодействия применяют динамические методы прессования;
- ◆ для сохранения наноразмера зерен уменьшают температуру спекания и сокращают его длительность; спекание нередко проводят в условиях высокого динамического или статического давления, т.е. прессование происходит одновременно со спеканием; вводят специальные добавки, тормозящие рост зерна.

Для прессования нанопорошков применяют следующие технологии: статическое прессование (прессование в пресс-формах, изостатическое прессование при помещении порошка в деформируемую или эластичную оболочку и т.д.); динамическое прессование (агломерационная ковка, магнитно-

импульсный метод, агломерация пульсирующим электрическим током, прессование взрывом, ультразвуковое прессование); прессование с использованием СВЧ-излучения и т.д.

Наиболее перспективны среди указанных методов импульсные высоко-энергетические (динамические) методы прессования без спекания, поскольку обеспечивают плотность получаемого компакта, близкую к плотности монокристаллического материала и, что весьма важно, позволяют сохранить наноразмерную структуру.

Схемы некоторых технологий приведены на рис. 7.2.

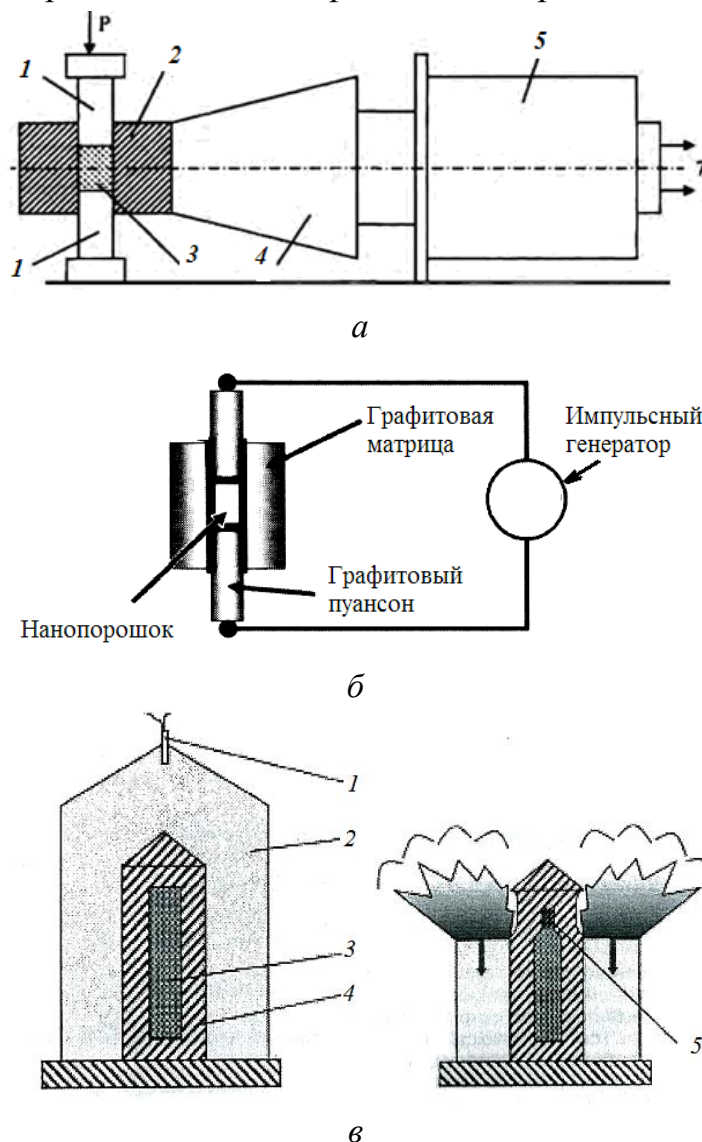


Рисунок 7.2 – Схемы методов динамического прессования:

а – установка для ультразвукового прессования: 1 – пуансон;
2 – матрица; 3 – заготовка; 4 – УЗ-концентратор;

5 – магнитострикционный преобразователь, соединенный с УЗ-генератором;

б – агломерация пульсирующим электрическим током; в – схема взрывного компактирования: 1 – электродетонатор; 2 – заряд взрывчатого вещества;

3 – прессуемый порошок; 4 – ампула; 5 – спрессованный порошок (компакт)

При различных видах компактирования порошков получают наноматериалы с достаточно высокой относительной плотностью (70...95 %) и однородностью, с размером зерна 50...500 нм.

Одним из наиболее перспективных методов является *взрывное прессование*, рис. 7.2, в, с помощью которого можно создавать изделия, в том числе композиционные, недоступные для других способов изготовления.

В данной технологии взрывная волна, формирующаяся при детонации взрывчатого вещества, проходит через порошок, оставляя за собой спрессованный материал. Высокая скорость нагружения, короткое время импульсного давления ($10^{-6} \dots 10^{-7}$ с) приводят к кратковременному повышению температуры, не приводящей к росту зерна. Плотность получаемых изделий может достигать 99 %.

7.2.2. Группы наноматериалов, получаемых порошковой металлургией

Методом компактирования нанопорошков получают следующие основные группы материалов.

- *Твердые сплавы инструментального назначения* (WC-Co, WC, TiC-Fe, TiC-Ni-Mo), существенно превосходящие аналогичные крупнокристаллические материалы по прочности, твердости, ударной вязкости, износостойкости.

- *Материалы для электрических контактов* (WC-Ag, WC-Cu).

- *Наноструктурную керамику и керметы* (на основе Al_2O_3 , $Al_2O_3 - TiC$, ZrO_2 и т.д.).

- *Нанопористые материалы* – материалы с нанопорами и каналами, размеры и геометрия которых могут регулироваться в широких пределах. Пористость, присутствующая в материалах, полученных порошковой металлургией и являющаяся недостатком конструкционных материалов, в данном случае играет положительную роль.

- *Наноструктурные покрытия и пленки* на основе нанопорошков керамики и керметов (нитриды, бориды, карбиды тугоплавких металлов) на разных деталях. Методы получения: термическое испарение, ионное осаждение, термическое разложение и т.д.

- *Композиционные дисперсно-упрочненные наноматериалы* с упрочнителем в виде наночастиц на основе полимерной матрицы, рис. 7.3. Подобные материалы не уступают металлам по прочности, жесткости, но при этом значительно более легкие. Кроме того, они превосходят традиционные материалы по коррозионной стойкости, огнестойкости, абляционной спо-

способности (абляция – унос вещества с поверхности твердого тела потоком газа), звукопоглощению, способности к переработке.

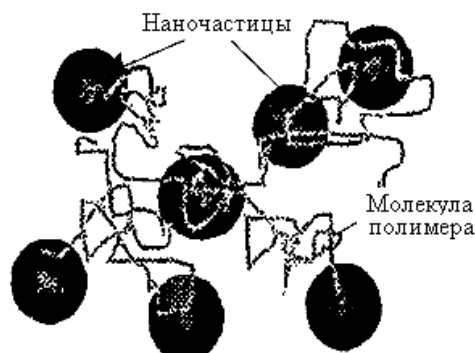


Рисунок 7.3 – Структура композиционного материала на основе полимера, армированного наночастицами

Обобщенная информация по ожидаемому эффекту в области применения композиционных порошковых материалов представлена в табл. 7.1.

Таблица 7.1 – Перспективы применения порошковых композиционных материалов

Тип порошкового материала	Применение в промышленности	Ожидаемые характеристики
Порошковые нанокompозиты на основе SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4 , SiC	На основе SiO_2 получают: кварцевое стекло, керамики, лакокрасочные материалы, термозвукоизоляционные и пористые материалы, буровые растворы, катализаторы, адсорбенты, цеолиты. Конструкционная керамика на основе Al_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4 , SiC применяется для изготовления деталей двигателей, шариков для подшипников	Увеличение твердости, прочности, функциональных свойств получаемых конструкционных и строительных материалов, покрытий; существенное повышение ресурса работы деталей двигателей, подшипников (на порядок)
Порошковые нанокompозиты на основе промышленных порошков W, Mo, TiB_2 , Cu, Ag	Электроконтактные материалы	Существенное повышение ресурса работы электроконтактов
Порошковые композитные материалы на основе Fe, Ni, Cu, Al с упрочняющими нанодисперсными добавками Al_2O_3 , ZrO_2 , SiC	Детали для машиностроительной промышленности	Существенное повышение (в 2...4 раза) механических характеристик промышленных порошковых сплавов
Порошковые полимерные нанокompозитные материалы, армированные наночастицами	Автомобилестроение (шины), строительство	Существенное повышение физико-механических характеристик, в том числе огнестойкости

7.3. Объемные наноматериалы, полученные интенсивной пластической деформацией

Несмотря на успешное применение и «отработанность» порошковой металлургии для получения компактных (объемных) наноматериалов, ее существенными недостатками являются проблематичность получения беспористых материалов, а также загрязнение примесями при подготовке порошков, ограничения геометрических размеров получаемых изделий, низкая пластичность.

В этой связи большой интерес вызывает получение наноструктурных материалов методами *интенсивной пластической деформации (ИПД)*, обеспечивающих измельчение микроструктуры в металлах и сплавах до наноразмеров за счет больших деформаций сдвига. Эти методы также называют методами *деформационного диспергирования*. В результате реализации методов ИПД получают:

- беспористые нанокристаллические материалы;
- массивные образцы, пригодные для проведения механических испытаний и получения реальных изделий;
- материалы с высокими физико-механическими свойствами на основе не только чистых металлов, но и промышленных сплавов.

Данные методы в ряде случаев можно осуществлять с применением традиционного усовершенствованного оборудования для обработки материалов давлением.

Сдвиг является основным механизмом пластической деформации. Схема простого сдвига обеспечивает возможность многократного циклического деформирования путем изменения направления действия касательных напряжений на границах деформируемого объема после очередного цикла обработки. Это позволяет достигать высоких значений интенсивности накопленных деформаций, причем на каждом цикле деформирования можно обеспечить заданную величину сдвига.

Формирование наноструктур реализуется за счет использования обжатия с большими степенями деформации (со степенями $\varepsilon = 3 \dots 10$ и более) при сравнительно низких температурах (ниже $0,3 \dots 0,4 T_{пл}$).

При разработке методов ИПД существует несколько требований:

- ♦ формирование ультрамелкозернистых структур;
- ♦ формирование наноструктур, однородных по всему объему образца, что необходимо для обеспечения стабильности свойств полученных материалов;

♦ образцы не должны иметь механических повреждений или разрушений, несмотря на интенсивное деформирование.

Основная цель методов ИПД – накопление деформации в заготовках без изменения их формы. Особенность процессов интенсивной пластической деформации состоит в том, что форма заготовок после полного цикла деформации практически совпадает с исходной, что позволяет обрабатывать их многократно.

В последние годы использование методов интенсивной пластической деформации для получения объемных наноструктурных металлов и сплавов (Fe, Cu, Al, Ni, Ti, Mg) стало одним из актуальных направлений современного материаловедения.

Причиной растущего интереса к развитию методов интенсивной пластической деформации является также то обстоятельство, что эти методы позволяют формировать ультрамелкозернистые структуры с уникальным сочетанием физико-механических свойств, таких как высокие прочность и пластичность, высокая усталостная долговечность, износостойкость. Эти свойства особенно важны для инженерных применений наноструктурных металлов и сплавов в качестве перспективных конструкционных и функциональных материалов нового поколения.

При формировании ультрамелкозернистых структур в металлах и сплавах не изменяется их исходный химический состав, что упрощает использование таких материалов на рынке. Также *методы ИПД, являясь, по сути, новыми применениями методов обработки металлов давлением (ОМД), имеют возможность встраиваться в существующие технологические цепочки на стадиях металлургического передела слитков – полуфабрикат или полуфабрикат – изделие.*

7.3.1. Основные методы ИПД

Для достижения необходимых степеней деформации используют различные методы ИПД: деформацию кручением, равноканальное угловое пресование, всестороннюю ковку и т.д. Данные технологии применяются для получения наноструктур меди, железа, никеля, титана, алюминия, магния и их сплавов.

Кручение под давлением, рис. 7.4, заключается в измельчении зеренной структуры деформацией кручением с одновременным приложением давления.

В данном методе образец в виде диска, помещенный внутрь полости (матрицы), сжимается бойками с двух сторон под давлением в несколько ги-

гапаскалей. Вращение одного из бойков (пуансона), см. рис. 7.4, за счет сил трения обеспечивает сдвиговую деформацию образца.

В физике и технике высоких давлений такая установка называется «наковальней Бриджмена». Степень деформации регулируется числом оборотов.

В ходе реализации данной схемы после нескольких оборотов структура материала измельчается (до 10...200 нм) и становится практически однородной по радиусу образцов.

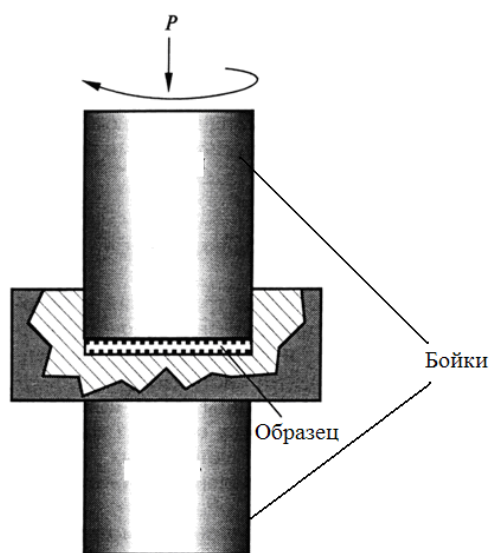


Рисунок 7.4 – Схема метода кручения под давлением

Средний размер зерен определяется условиями деформации – давлением, температурой, скоростью деформации и видом обрабатываемого материала.

Основным недостатком метода является ограничение размеров и формы получаемых заготовок (получают образцы в виде дисков диаметром 10...30 мм и толщиной 0,2...1,0 мм), что затрудняет их исследование и ограничивает практическое применение.

Для получения массивных наноструктурных материалов используется другой метод, основанный также на деформации сдвигом – **равноканальное угловое прессование (РКУ)**. Этот метод наиболее распространен.

Метод состоит в том, что цилиндрическая или призматическая заготовка неоднократно продавливается в специальной оснастке через два канала с одинаковыми поперечными сечениями, пересекающимися под углом 90° (или иным), т.е. прессуется в матрице, рис. 7.5. РКУ-прессование обеспечивает многократную (повторную) деформацию сдвига без изменения поперечного сечения образца.

В труднодеформируемых материалах деформация осуществляется при повышенных температурах. Маршруты, число и температурно-вре-

менные условия повторных проходов через канал могут варьироваться.

Методом РКУ-прессования измельчение структуры может быть достигнуто относительно легко уже после одного-трех проходов как в чистых металлах, так и в сплавах. Однако обеспечение формирования однородных наноразмерных структур (с размером зерна 100 нм и менее) методом РКУ-прессования требует заметно большего числа проходов – до 8 и более.

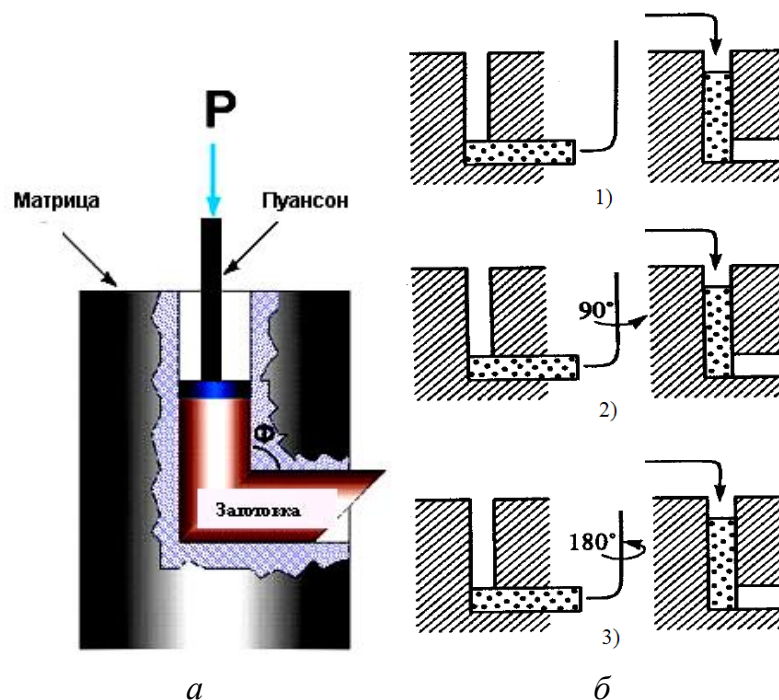


Рисунок 7.5 – Схема равноканального углового прессования (а) и возможные варианты равноканального углового прессования (б):

1) – неизменная ориентация заготовки; 2) – поворот заготовки на 90° , 3) – поворот заготовки на 180°

Метод РКУ-прессования может быть применен как для чистых металлов, в том числе труднодеформируемых – W, Ti, так и сплавов на их основе.

Его развитие осуществляется в направлении компьютерного моделирования механики прессования, в частности, напряженно-деформированного состояния материала; увеличении максимального размера заготовок (в настоящий момент используются прутковые заготовки диаметром до 60 мм, длиной до 200 мм); комбинации с другими технологиями обработки материалов; изучении фундаментальных аспектов и практического применения данного процесса.

Еще одним из деформационных способов формирования наноструктур в массивных образцах является **всесторонняя ковка**, рис. 7.6. В данном методе простые операции свободнойковки (осадка и протяжка) повторяются многократно со сменой оси прилагаемого деформирующего усилия. Метод

не требует дорогостоящего инструмента и позволяет использовать существующее технологическое прессовое оборудование.

Размер зерен получаемых образцов составляет 50...100 нм.



Рисунок 7.6 – Схема всесторонней ковки (*а*) и наноструктурные полуфабрикаты из титанового сплава ВТ6 (*б*), полученные данным методом

Такая схема деформации позволяет сохранить форму и размеры заготовки, обеспечив ее интенсивную горячую деформацию, которая обычно сопровождается рекристаллизацией, даже в достаточно хрупких материалах и при сравнительно небольших удельных нагрузках на инструмент.

7.3.2. Особенности механических свойств наноматериалов, полученных интенсивной пластической деформацией

Как известно, любая пластическая деформация оказывает существенное влияние на структуру и свойства материалов. Например, при прокатке или прессовании, реализуемых при деформировании в области температур ниже температуры рекристаллизации (холодная деформация), происходит измельчение микроструктуры и определенный рост прочностных характеристик (наклеп), что обусловлено повышением плотности дефектов кристаллического строения, прежде всего, дислокаций.

Материалы, подвергнутые деформации этими традиционными методами, обычно обладают пониженной пластичностью, которая является одной из фундаментальных характеристик, необходимых для разработки новых конструкционных материалов и изделий из них.

Как правило, и наноматериалы, полученные многими методами, в частности, компактированием порошковых сред, обладают низкой пластично-

стью и, более того, часто бывают хрупкими.

Методы ИПД обеспечивают одновременно высокие значения и прочности, и пластичности наноматериалов.

Исследования необычного сочетания прочности и пластичности в наноматериалах имеют весьма важное как фундаментальное, так и практическое значение. С фундаментальной точки зрения эти исследования интересны для выяснения новых механизмов деформации. С практической стороны, создание наноматериалов с высокой прочностью и пластичностью может резко повысить их усталостную прочность, ударную вязкость, снизить температуру хрупко-вязкого перехода. Как известно, именно усталость более других факторов часто снижает срок службы и, следовательно, область применения многих перспективных материалов.

Исследования деформационных механизмов в объемных наноструктурных материалах, полученных методами ИПД, позволили установить следующие особенности.

■ Наличие ультрамелких зерен способствует таким деформационным механизмам, как зернограницное проскальзывание, рис. 7.7, вращение зерен, что существенно повышает пластичность и является предпосылкой для реализации *сверхпластичности в наноструктурных материалах.*

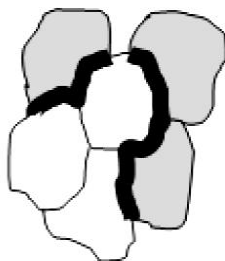


Рисунок 7.7 – Перемещение зёрен относительно друг друга за счет проскальзывания зерна по границам

Сверхпластичность проявляется как резкое увеличение пластичности сплава при значительном снижении напряжения течения, рис. 7.8.

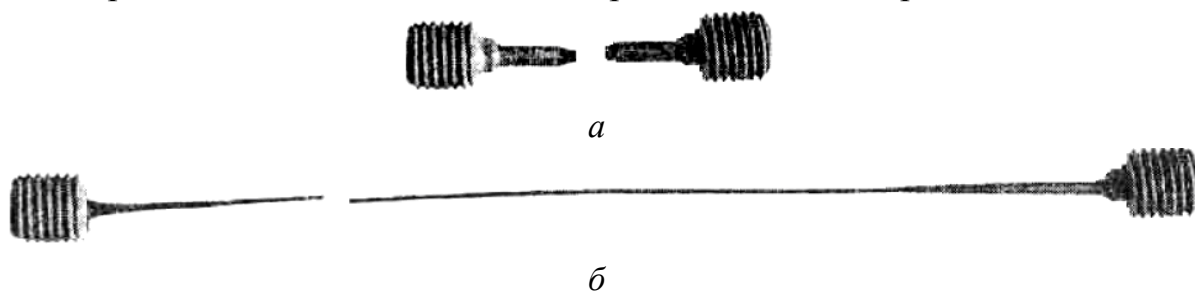


Рисунок 7.8 – Образцы сплава Zn – 22 % Al после испытаний на растяжение при 250°C:

а – крупнокристаллическое состояние; б – нанокристаллическое состояние

■ В наноструктурных материалах наблюдается смещение температуры проявления сверхпластичности в область более низких температур деформации по сравнению с мелкозернистым состоянием (так называемая *низкотемпературная сверхпластичность*).

Наноструктурные сплавы становятся сверхпластичными при температурах, на 500...600 К более низких, чем температурный интервал сверхпластичности обычного мелкозернистого материала. Это открывает новые возможности для изготовления широкого ассортимента сложнопрофильных изделий методом штамповки при относительно низких температурах с использованием недорогого штампового инструмента; объемные наноструктурные заготовки могут быть прокатаны при относительно низких температурах для получения листового или пруткового материала.

■ Скорости деформации, необходимые для реализации сверхпластичности в наноструктурных материалах, намного выше значений, необходимых для реализации сверхпластичности традиционных материалов (для наноматериалов $d\varepsilon/dt = 1 \dots 10^{-1} \text{ с}^{-1}$, для традиционных материалов $d\varepsilon/dt = 10^{-6} \dots 10^{-1} \text{ с}^{-1}$), т.е. реализуется так называемая *высокоскоростная сверхпластичность*.

7.3.3. Области применения наноматериалов, полученных методами ИПД

Наноструктурные материалы, полученные ИПД, могут быть применены в различных областях, например, в авиационно-космической отрасли, оборонной промышленности, в автомобилестроении, в медицине, в электронике, в производстве спортивных товаров, в химической отрасли и т.д., табл.7.2.

Таблица 7.2 – Возможные сферы применения материалов, полученных ИПД

Материалы	Область применения	Потенциальный заказчик
Высокопрочные магниевые сплавы с эффектом сверхпластичности	Детали кузова автомобиля; элементы двигателя; корпуса электронных приборов – ноутбуков, мобильных телефонов и т.д.	Предприятия автомобильной, авиакосмической, электронной промышленности
Высокопрочные алюминиевые сплавы с эффектом высокоскоростной сверхпластичности	Корпусные элементы самолетов, судов	Предприятия авиакосмической и судостроительной промышленности
Высокопрочные титановые сплавы	Детали крепежа, медицинские имплантаты	Предприятия авиакосмического комплекса, медицина
Поршневые сплавы	Высокопрочные и высокоресурсные поршни двигателей внутреннего сгорания	Предприятия автомобильной промышленности; моторостроительные предприятия

Одним из перспективных направлений, развиваемых сегодня, является разработка **особо прочных наноструктурных легких сплавов** (алюминия, титана и магния), предназначенных для энергетики, автомобильной и авиационно-космической промышленности.

Из широкого спектра возможных применений наноструктурных металлов особое внимание уделяется также **медико-биологическим имплантатам** и приборам. Высокие прочностные и усталостные свойства являются основными техническими требованиями металлических медико-биологических материалов, в особенности *титана и его сплавов*, рис. 7.9, которые имеют отличную биологическую совместимость и высокие биомеханические свойства.



Рисунок 7.9 – Медицинские имплантаты, изготовленные из наноструктурного титана:

а – имплантаты для остеосинтеза; *б* – устройство для коррекции и восстановления позвоночника; *в* – стоматологические имплантаты

Большие перспективы применения ИПД для повышения механических и функциональных свойств выявлены для группы металлических сплавов с термоупругими мартенситными превращениями и **эффектами памяти формы** (ЭПФ), среди которых особенно выделяются сплавы никелида титана – TiNi (нитинола). Эти сплавы имеют большой потенциал для применения в технике (стыковка трубопроводов и деталей, работающих в условиях высоких давлений) и в медицине в качестве имплантируемых в организм и длительно функционирующих материалов (клипирование кровеносных сосудов, эластичных тканей для остановки кровотечений, например, при лапароскопических операциях).

7.4. Контролируемая кристаллизация из аморфного состояния

В данном варианте получения беспористых наноструктурных объемных материалов реализуется переход материала из аморфного в микро- и на-

нокристаллическое состояние в результате быстрой закалки (термообработки) из расплава, при которой реализуются сверхвысокие скорости охлаждения (до $10^7 \dots 10^8$ К/с) в вакууме, различных инертных или активных средах, на воздухе.

Расплавы, подвергнутые быстрой закалке, затвердевают с большой скоростью. В результате возникает большое число центров кристаллизации, при этом скорость их роста является низкой, что и приводит к формированию нанокристаллической зеренной структуры.

Один из наиболее распространенных методов данной группы – *спинингование*, которое заключается в получении тонких лент (толщиной 10...200 мкм, шириной до 300 мм), фольг и проволоки (протяженностью сотни метров) с высоким качеством поверхности из металлических сплавов с помощью сверхбыстрого охлаждения струи расплава на поверхности вращающегося диска или барабана (как правило, медного), рис. 7.10.

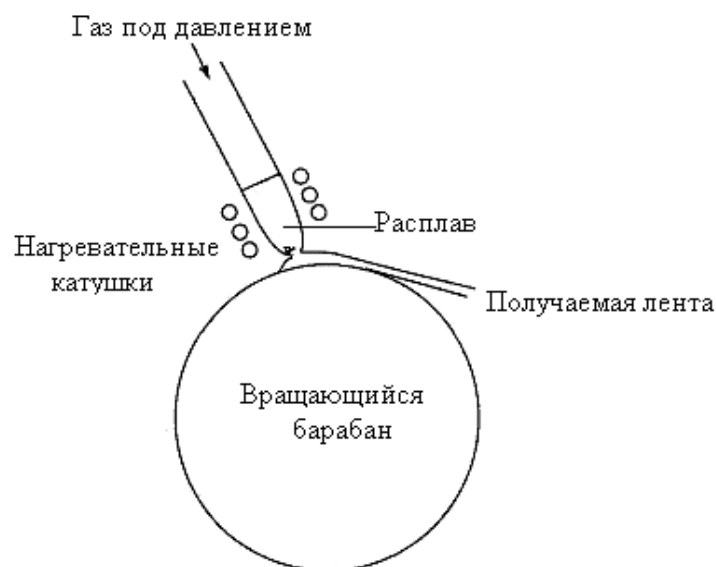


Рисунок 7.10 – Схема установки для получения наноструктурированного материала посредством быстрого охлаждения и отвердевания расплава на вращающемся барабане

Металл расплавляется с помощью радиочастотных нагревательных катушек и выдавливается через форсунку с образованием потока жидкости. Этот поток непрерывно набрызгивается на охлаждаемый изнутри металлический барабан, вращающийся в среде инертного газа.

Технология охлаждения расплава спинингованием применяется для получения ферромагнитных сплавов на базе систем Fe-Cu-Si-B (возможны и другие варианты), а также легких высокопрочных сплавов на основе алюминия (например, Al-Y-Ni-Fe). Подобные сплавы (на основе алюминия) со-

стоят из нанометровых частиц алюминия (10...30 нм), встроенных в аморфную матрицу и имеют высокое значение прочности ($\sigma_b = 1,2$ ГПа), что обусловлено наличием практически бездефектных наночастиц алюминия.

Еще одним способом получения наноструктурных материалов методом быстрой закалки является *газовая атомизация*. Данный метод состоит в охлаждении расплава металла с помощью высокоскоростного потока инертного газа, рис. 7.11.

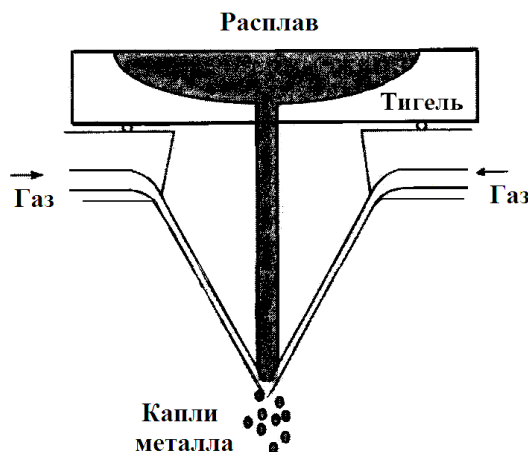


Рисунок 7.11– Схема установки для получения капель металлических наночастиц газовой атомизацией

При взаимодействии струи газа с металлом кинетическая энергия газа передается расплаву, в результате чего образуются мелкодисперсные капли.

Этот метод можно использовать для получения наноструктурных порошков, из которых методом горячего компактирования далее получают объемные образцы, т.е. по своей сути данная технология может быть отнесена к комбинированным технологиям получения объемных наноматериалов, см. рис. 7.1.

В качестве перспективы рассматривается получение нанокристаллической структуры путем *инициации процессов кристаллизации в процессе деформирования аморфного материала*.

7.5. Технологии осаждения наноструктурированных слоев на подложку

7.5.1. Основные методы формирования наноструктурных покрытий на рабочих поверхностях

Одной из важнейших групп объемных наноматериалов, имеющих уже сегодня вполне реальное практическое применение, являются наноструктурные покрытия, см. рис. 7.1.

Разработка технологий конструирования (инженерии) поверхности применительно к созданию функциональных покрытий в настоящее время является одной из наиболее важных задач науки о материалах, большие перспективы в этом направлении связаны именно с наноструктурными (нанокристаллическими) покрытиями.

Методы, связанные с созданием путем наращивания на поверхности объектов покрытий или модифицирования поверхностных слоев, достаточно изучены и широко применяются на практике. *Усовершенствованные варианты данных технологий могут рассматриваться как методы нанотехнологии.*

Нанокристаллические покрытия, т.е. покрытия микронной толщины с нанометровым размером кристаллитов, представляют интерес с точки зрения придания материалам (конструкционным, инструментальным) определенных функциональных свойств (высокой твердости, прочности, износостойкости, коррозионной стойкости, трибологических, оптических, декоративных, биологических характеристик), позволяют экономить дорогостоящие металлы, конструировать композиционные материалы. Это обеспечивает широкие возможности их применения в инструментальной промышленности, в микроэлектронике, в медицине.

Большое многообразие методов осаждения нанокристаллических покрытий и модифицирования поверхностных слоев, т.е. наноориентированные технологии обработки поверхности, можно условно разделить на две большие группы – методы, основанные на химических и физических процессах, рис. 7.12.

Наиболее приемлемы для получения покрытий с нанокристаллической структурой из приведенных на рис. 7.12 *методы химического и физического осаждения покрытия из паровой (парогазовой) фазы – CVD и PVD-технологии.*

В методах CVD (Chemical Vapour Deposition) покрытие образуется в результате химических реакций между парогазовыми смесями, содержащими соединения насыщающего элемента-металлоносителя, и термодиффузионных реакций между насыщающим элементом (конденсатом) и материалом изделия.

Основным недостатком данной группы методов является необходимость нагрева деталей, на которые осаждается покрытие, до высоких температур (800...1800 К), что, с одной стороны, отрицательно влияет на механические свойства и структуру подложки (метод CVD не всегда пригоден для непосредственной обработки многих конструкционных машиностроительных материалов), а, с другой, вызывает дополнительные проблемы при полу-

чении наноструктурного состояния (высокие температуры осаждения ограничивают возможности регулировки размеров зерен).

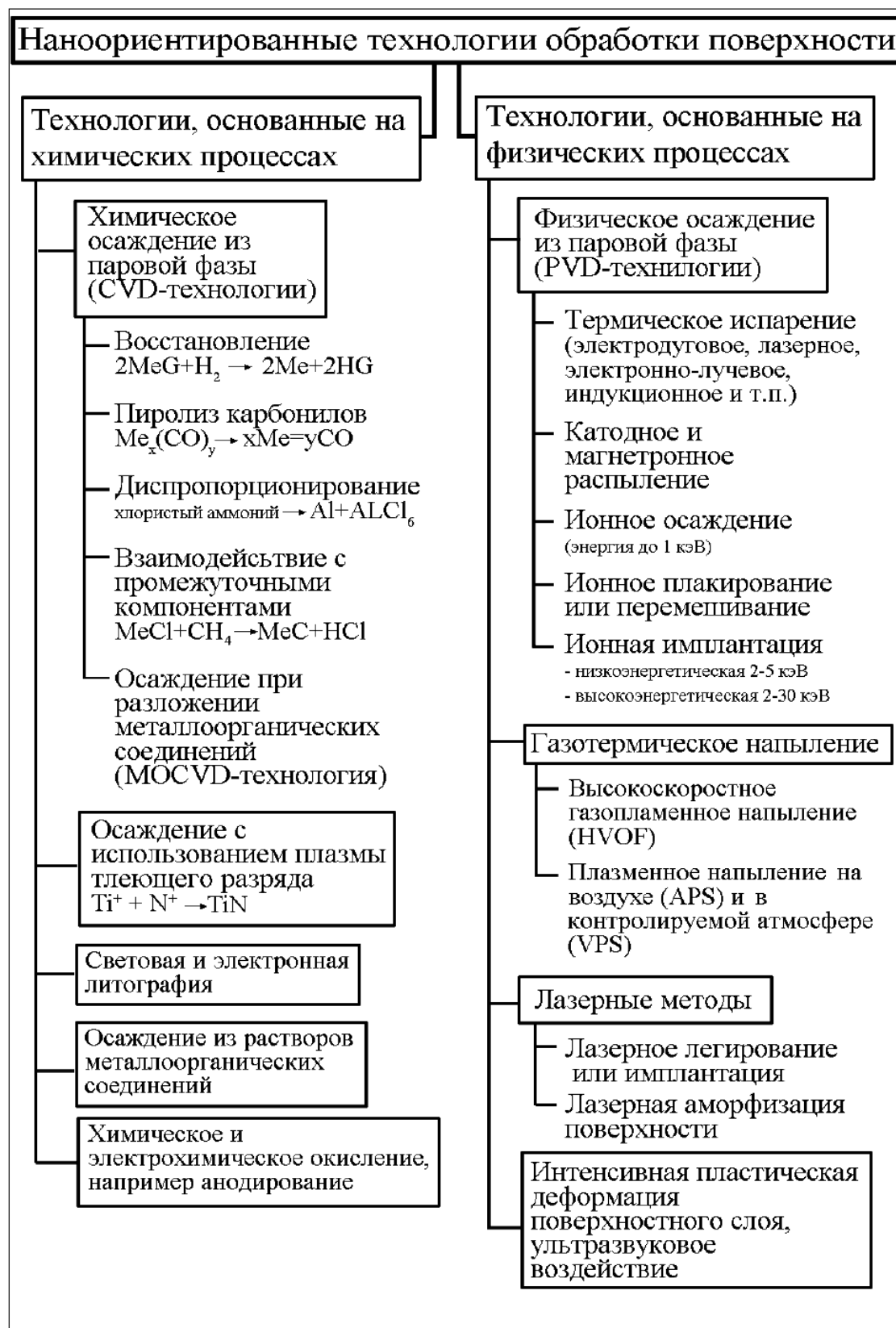


Рисунок 7.12 – Классификация наноориентированных технологий обработки поверхности

В методах физического осаждения покрытий из паровой фазы – PVD (Physical Vapour Deposition) происходит перевод материала из конденсированного состояния в состояние пара (испарением или распылением), его транспортировка к подложке (материалу, на который наносится покрытие), где и происходит осаждение материала покрытия из паровой фазы и формирование собственно покрытия.

В последнее время среди различных технологий получения нанокристаллических покрытий растет также роль газотермического метода, использующего в качестве исходного сырья нанопорошки различного состава, в том числе композиционные (оксидные $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$, $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{TiO}$), а также осаждение покрытий из коллоидных растворов (для получения полупроводниковых покрытий ZnO , SnO_2 , TiO_2 и т.д.).

7.5.2. Методы физического осаждения из паровой фазы (PVD)

Методы физического осаждения из паровой фазы наиболее распространены благодаря целому ряду преимуществ, основными из которых являются:

- возможность получения равномерных слоев широкого диапазона толщин – от 1 нм до 200 мкм;
- достаточно большой диапазон площадей подложки, на которую наносится покрытие;
- возможность нанесения покрытия на селективные (избирательные) участки подложки;
- широкое сочетание вариантов материалов подложка-покрытие;
- гибкость к требованиям по температуре подложки;
- возможность получения многослойных покрытий;
- изменение состава, структуры и свойств покрытия благодаря изменению технологических параметров осаждения покрытия;
- экологическая чистота.

Группа методов *PVD* объединена общей схемой нанесения покрытий (из паровой фазы) и использованием вакуума, рис. 7.13.

Классификация методов внутри группы *PVD* определяется используемым сочетанием способов испарения (распыления), транспортировки материала к подложке и т.д..

Физические методы осаждения (*PVD*) принято разделять на термические и ионно-плазменные.

эксплуатационными характеристиками (высокой пористостью, невысокой прочностью сцепления с основой (низкой адгезией).

Наиболее широкие перспективы для получения наноструктурных покрытий различных составов на конструкционных и инструментальных материалах открываются с применением *вакуумных ионно-плазменных технологий*, которые связаны с формированием атомарных потоков материала не только за счет термического воздействия, но и с участием ионно-плазменных процессов. Данные методы весьма разнообразны по способам реализации.

Например, метод катодного распыления состоит в следующем, рис. 7.14.

Мишень из распыляемого материала (будущего покрытия) – катод **6** бомбардируется быстрыми ионами инертного газа **5** (аргона), который подается в вакуумную камеру (давление $10^{-2} \dots 10$ Па). В результате с поверхности мишени-катода выбиваются (распыляются) атомы **4**, обладающие достаточно высокой энергией, которые осаждаются на подложку **1**. Источником ионов служит плазма **3**, возникающая в среде инертного газа (аргона), подаваемого в вакуумную камеру, которая возникает в результате создания разряда между катодом (мишенью) и анодом (держателем подложки). Процесс происходит в вакуумной камере **7**.

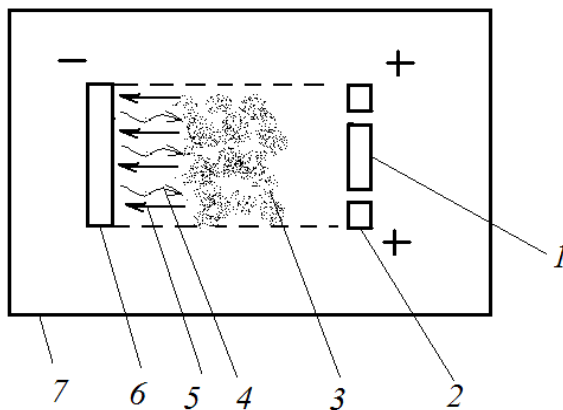


Рисунок 7.14 – Упрощенная схема установки катодного распыления

Данный метод позволяет избежать ряда недостатков термического метода: снизить температуру источника вещества покрытия; использовать сравнительно низкий вакуум; получать покрытия, идентичные по составу исходному веществу, в том числе из любых тугоплавких материалов; обеспечивать равномерность покрытия на подложке; повысить энергию вылетающих из распыляемого материала частиц (на порядок); повысить скорость осаждения покрытия; увеличить КИМ и качество покрытия (плотность и адгезию).

Размер кристаллитов в ионно-плазменных конденсатах составляет менее 10...20 нм.

Основными технологиями, позволяющими управлять размерами зерен покрытий, осаждаемых PVD-методами, и создавать нанокристаллическую структуру, являются низкоэнергетическая ионная бомбардировка и процесс смешивания (модифицирования).

Ионная бомбардировка заключается в управлении механизмом роста формирующихся покрытий при помощи воздействия на поверхность энергии ионов, что приводит к локальному нагреву, экстремально быстрому охлаждению (со скоростью $\sim 10^{14}$ К/с) и способствует увеличению центров зародышеобразования и подвижности атомов, уменьшению количества поверхностных дефектов (вакансий, пор).

Процесс смешивания заключается в добавлении одного или нескольких элементов в основной материал покрытия, которые не растворяются в базовом веществе и сегрегируются (скапливаются) на границах зерен основного компонента в виде мелкозернистого или аморфного слоя, препятствуя росту основной фазы.

Так формируются *наноккомпозитные покрытия*, состоящие из основной нанокристаллической фазы, на границах зерен которой располагается тонкий слой (~ 1 нм) второй нанокристаллической или аморфной фазы (содержание второй фазы \sim нескольких процентов), рис. 7.15.

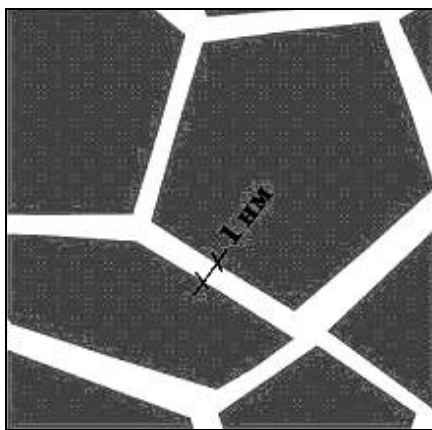


Рисунок 7.15 – Покрытия с наноккомпозитной структурой

Примеры составов подобных композиций – TiN/TiB₂, TiN/ZrN, TiN/Si₃N₄, ZrN/BN и т.д. (вторая фаза – твердая); TiN/Cu, ZrN/Cu, AlN/Cu, ZrN/Ni и т.д. (вторая фаза – мягкая).

Высокая объемная доля границ раздела, практическая бездефектность нанокристаллитов в покрытии, контролируемое соотношение объемных до-

лей различных фаз – все эти факторы приводят к уникальным свойствам нанокompозитных покрытий, их *многофункциональности*, что проявляется в высоких значениях твердости, величины упругого восстановления, прочности, устойчивости к ударным воздействиям, термической стабильности, жаростойкости и коррозионной стойкости.

7.5.3. Многослойные наноструктурные покрытия

Формирование многослойной наноразмерной структуры в покрытии приводит к возникновению качественно новых свойств по сравнению с однослойными покрытиями.

К числу таких свойств, прежде всего, нужно отнести более интенсивное возрастание прочности, твердости по сравнению с аддитивной (суммарной) прочностью и твердостью отдельных компонентов, что обусловлено большой удельной долей межфазных поверхностей раздела с присущими для них явлениями, связанными с несоответствием решеток, двусторонней диффузией, торможением дислокаций на межфазных поверхностях и т.д.

Кроме возрастания прочности и твердости, многослойные структуры из пленок нанометровой толщины проявляют ряд других необычных свойств (химических, физических) и, в зависимости от сочетания материалов слоев, могут быть интересны для различных практических применений, в том числе в качестве самостоятельных изделий.

Получение многослойных наноструктурных сверхтвердых покрытий на основе чередующихся нанослоев тугоплавких соединений (TiN/NbN , TiN/ZrN , $(\text{TiAl})\text{N}/\text{CrN}$ и т.д.), наиболее перспективных для повышения стойкости режущих инструментов, износостойкости различных изделий машиностроения, основано на применении методов физического осаждения вещества в вакууме.

Число слоев в подобных МНП может варьироваться в больших пределах, выбирается в зависимости от решаемых технологических задач и в ряде случаев может достигать двухсот. При этом от их количества (т.е. от толщины каждого слоя) существенно зависят механические свойства, в частности, микротвердость, рис. 7.16.

С уменьшением толщины слоев твердость многослойных покрытий увеличивается и достигает, например, для TiN/NbN и TiN/ZrN ~ 70 ГПа при толщине слоев ~ 10 нм. Твердость однослойных покрытий этих же материалов составляет 20...30 ГПа.

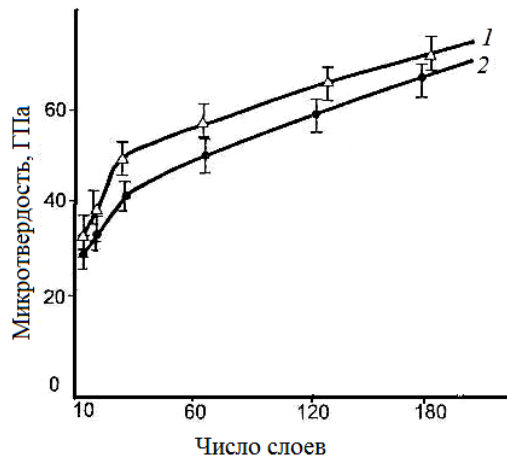


Рисунок 7.16 – Зависимость микротвердости многослойных покрытий толщиной $2 \pm 0,3$ мкм TiN/NbN (1), TiN/ZrN (2) от количества слоев в покрытии (толщины слоя)

7.6. Выводы

1. Среди различных групп наноматериалов особый научный и практический интерес вызывают объемные наноматериалы, которые обладают рядом необычных по сравнению с традиционными крупнокристаллическими аналогами свойств – физических, химических, механических, технологических и эксплуатационных.

2. Основной проблемой эффективного практического применения объемных наноматериалов при условии реализации их основных преимуществ является обеспечение стабильности наноструктуры в процессе обработки и эксплуатации.

3. К наиболее распространенным методам получения объемных наноматериалов относят следующие: технологию порошковой металлургии; кристаллизацию аморфных сплавов; интенсивную пластическую деформацию; «поверхностные» технологии; комплексные методы. Многие из указанных методов отработаны и могут быть использованы для промышленного применения.

4. Одним из универсальных методов создания нанокристаллической структуры в разнообразных объемных материалах – металлических, керамических, композиционных – является технология порошковой металлургии, реализация основных стадий которой имеет специфические особенности по сравнению с традиционным методом компактирования дисперсных сред.

5. Беспористые наноструктурные объемные материалы (металлы, промышленные сплавы) с высокими механическими и эксплуатационными свойствами получают методами интенсивной пластической деформации (деформационного диспергирования), основными из которых являются кручение под давлением, всесторонняя ковка, равноканальное угловое прессование и т.д.

6. Объемные наноструктурные металлы и сплавы, полученные методами ИПД, могут рассматриваться как перспективные конструкционные и функциональные материалы нового поколения. Кроме того, методы ИПД, являясь, по сути, новыми применениями методов обработки металлов давлением (ОМД), имеют возможность встраиваться в существующие технологические цепочки на стадиях металлургического передела слитков – полуфабрикат или полуфабрикат – изделие.

7. Получение наноструктурных объемных материалов с высокими характеристиками механических свойств возможно также на основе перехода материала из аморфного в микро- и нанокристаллическое состояние в результате быстрой закалки (термообработки) из расплава при сверхвысоких скоростях охлаждения. Получают изделия в виде лент, проволоки, фольг с высоким качеством поверхности из различных металлических сплавов.

8. К объемным наноструктурным материалам относят также нанокристаллические покрытия, получаемые модифицированными *CVD* и *PVD*-технологиями.

9. Наиболее широкие перспективы для получения наноструктурных покрытий различных составов на конструкционных и инструментальных материалах открываются с применением *вакуумных ионно-плазменных PVD-технологий*, которые связаны с формированием атомарных потоков материала не только за счет термического воздействия, но и с участием ионно-плазменных процессов.

10. Многослойные наноразмерные покрытия, состоящие из слоев нанометровой толщины, демонстрируют ряд качественно новых свойств по сравнению с однослойными покрытиями – более интенсивное возрастание прочности, твердости по сравнению с аддитивной (суммарной) прочностью и твердостью отдельных компонентов. Подобные структуры весьма перспективны для повышения стойкости режущих инструментов, износостойкости различных изделий машиностроения.

7.7. Вопросы для самостоятельного контроля

1. Какие наноматериалы называют объемными?
2. Чем обусловлен большой научный и практический интерес к объемным материалам?
3. Укажите основные методы получения объемных наноматериалов, достоинства и недостатки каждого.
4. В чем специфика порошковой металлургии применительно к получению наноматериалов по сравнению с традиционной аналогичной технологией?
5. Какие методы порошковой металлургии наиболее целесообразны для получения наноматериалов и почему?
6. Назовите основные группы наноматериалов, получаемых порошковой технологией и перспективные области их применения.
7. Опишите сущность интенсивной пластической деформации. Укажите основные достоинства ИПД по сравнению с другими технологиями получения наноматериалов.
8. Дайте краткую характеристику основных методов ИПД – кручения под давлением, равноканального углового прессования, всестороннейковки.
9. Опишите особенности механических свойств объемных наноматериалов, полученных интенсивной пластической деформацией.
10. Что понимают под низкотемпературной и высокоскоростной сверхпластичностью? Укажите возможные применения данных эффектов.
11. В каких областях и в качестве каких изделий возможно применение объемных наноматериалов, полученных ИПД?
12. Какие методы контролируемой кристаллизации из аморфного состояния Вам известны, в чем сущность их практической реализации?
13. Какие технологии применяют для формирования нанокристаллических покрытий?
14. Каковы основные механизмы управления размерами зерен покрытий, осаждаемых *PVD*-методами?
15. Какими свойствами обладают многослойные наноструктурные покрытия, на основе сочетания каких материалов целесообразно их формирование?

8. ОСНОВНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Качественная характеристика нанотехнологий заключается в практическом использовании нового уровня знаний о физико-химических свойствах материи.

В этом одновременно и исключительность нанотехнологии – новый уровень знаний предполагает выработку концептуальных изменений в направлениях развития техники, медицины, сельскохозяйственного производства, а также изменений в экологической, социальной и военной сферах.

Предполагается, что основными секторами рынка продукции нанотехнологий в ближайшее время станут следующие: наноматериалы, нанoeлектроника, фармацевтика и медицина, химическая промышленность, экология, транспорт, рис. 8.1.

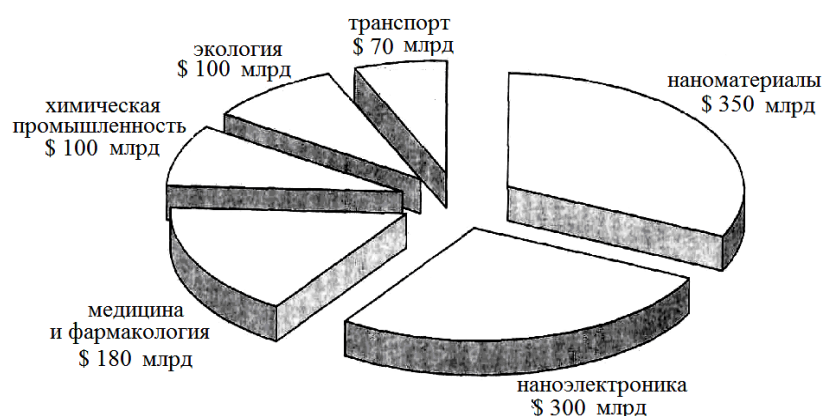


Рисунок 8.1 – Основные секторы рынка продукции нанотехнологий (миллиардов долларов в ближайшие 10 лет)

Некоторые примеры принципиально новых подходов, связанных с применением нанотехнологий в различных сферах деятельности, рассматриваются в следующих подразделах.

8.1. Конструкционные и функциональные наноструктурные материалы

Разработка новых материалов и технологий их получения и обработки общепризнанно относится к ключевым или критическим направлениям современного этапа развития цивилизации.

Появление новых материалов с новыми свойствами всегда играло большую роль в истории цивилизации, выполняя не только узкопроизводственные, но и социальные функции. Достаточно вспомнить, как сильно отлича-

лись каменный и бронзовый века, век пара и век электричества, атомной энергии и компьютеров.

Известно, что материалы служат фундаментом для 70% валового национального продукта промышленно развитых стран и, следовательно, являются жизненно важными для экономики. Существенные изменения в применяемых материалах способны приводить к сдвигам не только в мировой экономике, но и глобальной политике.

На основе нанотехнологических принципов уже реализованы образцы наноструктурированных сверхтвердых, сверхпрочных, сверхлегких, коррозионно- и износостойких материалов и покрытий, катализаторов с высокоразвитой поверхностью, нанопористых мембран для систем тонкой очистки, материалов с необычными магнитными, электрическими, оптическими и другими свойствами.

Наноматериалы доминируют на мировом нанотехнологическом рынке: их доля в объеме продаж в 2007 г. превышала 90 %.

Создание материалов с принципиально новым уровнем функциональных свойств как результата наноразмерности (конструкционных и инструментальных материалов, покрытий с наноструктурой, «интеллектуальных» материалов, магнитных и высокопористых материалов, биоматериалов и т.д.) является приоритетным направлением развития нанотехнологий.

Производство и применение данных групп материалов может существенным образом изменить многие сферы деятельности – машиностроение, металлургию, механообработку, строительство, транспорт, энергетику, сельское хозяйство, национальную безопасность, экологию, медицину. Благодаря наноструктурным материалам могут появиться новые отрасли производства.

8.1.1. Наноструктурные конструкционные материалы

Одной из наиболее важных областей применения нанотехнологий и наноматериалов является создание принципиально нового класса конструкционных материалов – с предельно высокой прочностью, сочетающих высокую прочность и пластичность, обладающих высокой удельной прочностью, способных изменять свою структуру и свойства в зависимости от внешних воздействий и т.д. Это направление сегодня является одной из наиболее востребованных областей нанотехнологий.

В отличие от существовавших ранее направлений увеличения прочности конструкционных материалов путем легирования и изменения фазового состава нанотехнологический подход основан на формировании у материалов нанокристаллического строения, обеспечивающего существенное увеличение механиче-

ских свойств и формирование благоприятного соотношения между прочностью и пластичностью.

На основе создания наноматериалов возможно расширение диапазона прочности конструкционных материалов, см. п. 4.5, рис. 4.8, как за счет объемных (компактных) наноструктурированных материалов с высокой плотностью дефектов кристаллического строения на границах зерен, получаемых в основном методами интенсивной пластической деформации, так и за счет создания практически бездефектных наноматериалов (нанотрубок).

С учетом того, что плотность однослойных углеродных нанотрубок в 5 раз меньше плотности стали, а прочность более, чем в 20 раз выше, см. п. 4.5, табл. 4.3, удельная прочность нанотрубок может более, чем в сто раз превышать аналогичный параметр для стали. Это открывает широкие перспективы для использования данного материала в качестве конструкционного в тех областях, где проблемы повышения весовой эффективности наиболее актуальны – авиации, космической технике, строительстве и т.д.

Сочетание высокой прочности и пластичности, а также проявление эффекта сверхпластичности в наноматериалах, см. п. 4.5, обеспечивает возможность их эффективной обработки давлением и получения на их основе деталей и изделий сложной формы для применения в различных отраслях, рис. 8.2.



а



б

Рисунок 8.2 – Примеры изделий, полученных сверхпластической точной объемной штамповкой на основе реализации сверхпластичности алюминия и его сплавов:

а – изделие типа «поршень»; б – токосъемники для электротранспорта с высокой износостойкостью

Наноматериалы конструкционного назначения могут быть металлическими, керамическими, полимерными, композиционными.

Многие из групп конструкционных наноструктурных материалов являются многофункциональными. Кроме использования для элементов конструкций, корпусных и других элементов, основным требованием к которым являются высокие прочностные свойства, данные материалы благодаря разнообразным физико-химическим, эксплуатационным свойствам могут иметь различные сферы применения.

8.1.2. Наноккомпозиты

Перспективным направлением в области конструкционного материаловедения является также создание *композиционных материалов (наноккомпозитов) с различного рода упрочнителем в виде наночастиц (дисперсно-упрочненных), нановолокон, нанотрубок (волокнистых), нанослоев (слоистых),* распределенных в матрице из полимеров, керамики, металлов и сплавов. При этом достигаются свойства, которые не могут быть получены с другими наполнителями.

Наноматериалы в качестве наполнителя композитов многофункциональны. Их введение повышает не только механические характеристики, что чрезвычайно важно для конструкционного материала, но также электропроводность, теплопроводность, расширяет диапазон рабочих температур композита.

Данные материалы уже применяются, например, для изготовления деталей аэрокосмического назначения, космических антенн, оптики, зеркал, антирадарных покрытий; в качестве материала деталей конструкции автомобиля; в военной промышленности; для изготовления бытовой электронной техники; в производстве шлангов и труб для подачи горючих газов и жидкостей и т.д.

Предполагается создание принципиально нового класса композиционных материалов на основе комбинации различных групп наноматериалов – фуллеренов, нанотрубок и нанопроволок, нанопокровов, см. рис. 6.19. Эти материалы перспективны для микро- и наноэлектроники, для создания аккумуляторов водорода, высокотемпературных сверхпроводников и т.д.

8.1.3. Инструментальные наноматериалы

Наноматериалы представляют интерес с точки зрения использования их в качестве инструментальных. Предпосылками для этого являются их

высокие механические свойства (в частности, твердость), более высокие по сравнению с традиционными материалами износостойкость, термостойкость.

♦ Например, *нанопорошки уже применяются в качестве абразива для сверхтонкой механической обработки поверхностей деталей.* Так, нанопорошки металлов с включениями карбидов используют в качестве шлифующего и полирующего материала на конечных стадиях обработки полупроводников, диэлектриков.

♦ *Составы на основе наноалмазов применяются для полировки материалов для электроники, оптики, медицины, машиностроения, ювелирной промышленности* и позволяют получить бездефектную зеркальную поверхность твердых тел любой геометрической формы с высотой неровностей поверхности до 2...8 нм.

♦ *Весьма перспективны в качестве инструментальных керамические материалы в наноструктурном состоянии* на основе оксида алюминия Al_2O_3 , оксида циркония ZrO_2 , карбидов тугоплавких металлов.

Например, на основе нанопорошков карбида вольфрама WC и кобальта Co, а также на основе TiC/Fe разработаны нанокompозитные металлокерамические материалы, значительно превосходящие по износостойкости, прочности и ударной вязкости аналоги с обычной микроструктурой.

Некоторые фирмы уже используют подобные материалы для изготовления металлообрабатывающего инструмента, например, микросверел для обработки печатных плат.

Существует также опыт производства и применения твердосплавных наноструктурных инструментальных наноматериалов на основе монокарбида вольфрама без кобальтовой связки (материал ВОЛКАР), которые перспективны для применения в процессах высокоскоростной обработки различных труднообрабатываемых металлов и сплавов и могут заменить дорогостоящие инструменты на основе алмаза и кубического нитрида бора.

Основные области применения данных материалов – износостойкие инструменты для различных технологий обработки, например, режущие инструменты (сверла, фрезы), микросверла и другие виды инструмента для электронной промышленности, инструменты для обработки давлением (прокатные валки, штампы), горнорудное оборудование, деревообрабатывающие инструменты, фрезы для стоматологии и т.д.

Если учесть, что повышение твердости инструмента в 1,3...1,5 раза обеспечивает увеличение его стойкости в десятки раз, то можно представить,

какова будет экономическая эффективность от внедрения наноструктурных инструментальных твердых сплавов в промышленность.

♦ *Существуют разработки по применению упрочняющих нанодобавок (углеродных нанотрубок) для алмазно-абразивного инструмента на металлических связках.* Введение в состав связки углеродных нанотрубок существенно повышает ее физико-механические свойства и адгезию к алмазным зернам.

♦ *Возможно также создание новых высокотвердых инструментальных материалов и прецизионных инструментов на основе углеродных кластеров – фуллеренов, нанотрубок для испытания материалов.* Например, на основе фуллеренов созданы пирамидальные инденторы для измерения твердости алмазов и алмазных пленок; нанотрубки используются в качестве игл (диаметром порядка нескольких атомов) сканирующих зондовых микроскопов и т.д.

8.1.4. Наноструктурные покрытия

Перспективным направлением генеративного формообразования является создание наноструктурных функциональных покрытий.

Благодаря применению высокотвердых нанокристаллических износостойких покрытий на основе нитридов, карбидов, боридов тугоплавких металлов, многослойных наноструктурных покрытий сложного состава может быть существенно увеличена стойкость различных видов режущих инструментов и обеспечен значительный прогресс в направлении создания высокоэффективных инструментальных материалов, повышена стойкость деталей, работающих на трение и износ.

Разработаны составы и технологии нанесения *сверхтвердых наноструктурных покрытий* (имеющих микротвердость 40...80 ГПа), а также ультратвердых (с твердостью более 80 ГПа), уступающих по твердости только алмазу.

Наноразмерные покрытия, кроме высокой твердости, обладают также более высокой прочностью по сравнению с покрытиями с обычной структурой, высокой термической стабильностью, сверхвысокой ударной вязкостью. Еще одним их важным достоинством является уменьшение уровня остаточных напряжений и, как следствие, потенциальная возможность увеличения в несколько раз их толщины.

Многofункциональные наноструктурные покрытия находят успешное

применение для защиты поверхности изделий и инструмента, подвергающихся одновременно различным видам износа, воздействию высоких температур, агрессивных сред. Это, прежде всего, режущий и штамповый инструмент, прокатные валки, детали авиационных двигателей, навигационно-приборных комплексов, газовых турбин и компрессоров; подшипники скольжения, сопла для экструзии стекла и минерального волокна и т.д.

Многофункциональные наноструктурные покрытия также незаменимы для создания нового поколения биосовместимых материалов.

Другими примерами реального применения наноструктурных покрытий могут быть следующие:

- ♦ использование многофазных составов (например, $\text{TiB}_2/\text{MoS}_2$) в качестве самосмазывающихся покрытий для космической техники;

- ♦ применение нанопокровтий (например, на основе TiO_2 и полимерного связующего) для обеспечения водо- и маслоотталкивающих свойств поверхностей ряда изделий – автомобильных стекол, остекления самолетов, корпусов резервуаров для хранения жидкостей, строительных конструкций и т.д.;

- ♦ применение керамических многофункциональных (износостойких, коррозионностойких) нанопокровтий для повышения износостойкости валов винтов и перископов подводных лодок, в других узлах механизмов, работающих в условиях коррозионных сред. Планируется нанесение керамических нанопокровтий на реактивные и дизельные двигатели для повышения их рабочих характеристик. Предполагается использование данных покрытий также в медицине – в стоматологии и для имплантатов в ортопедии.

8.1.5. Наноструктурная керамика

Все более широкое применение в последнее время находит наноструктурная керамика, полученная компактированием нанопорошков тугоплавких и хрупких в обычных условиях веществ различной физико-химической природы: оксидов (алюминия, циркония, кремния, бериллия, титана, магния), нитридов (кремния, бора, алюминия), карбидов (тугоплавких металлов – W, Ti, V, Ta, кремния, бора), боридов, силицидов и т.д.

Нанокерамика обладает рядом преимуществ перед металлами: наряду с высокой твердостью и прочностью она имеет высокую жаропрочность, не подвержена коррозии, обладает меньшим удельным весом.

Основная проблема при создании изделий из традиционной керамики – повышение пластичности, поиск оптимальных методов формования изделий

из исходных порошков, улучшение качества и производительности механической обработки.

Подобные проблемы могут быть решены при уменьшении размеров зерен керамики до нанодиапазона – керамика становится достаточно пластичной, что позволяет применять методы ОМД для получения изделий (например, штамповку, прокатку) и даже проявляет эффект сверхпластичности (при повышенных температурах).

В частности, получена керамика (США), пластичность которой составляет $1/3$ пластичности свинца. Эта керамика имеет достаточную пластичность для получения изделий горячей прокаткой, штамповкой. В Японии получена сверхпластичная керамика (SiC-SiN) с относительным удлинением 250 %.

Кроме высокой пластичности, нанокерамика имеет также большую вязкость, трещиностойкость, износостойкость. Не случайно появился термин «керамическая сталь».

Благодаря указанным свойствам нанокерамика может быть применена как конструкционный материал – для создания прочных конструкций и изделий (в основном, оксидная керамика на основе ZrO_2 , Al_2O_3 , V_2O_3 и т.д.), а также, благодаря специфическим электрическим, магнитным, оптическим свойствам, как функциональный материал.

С созданием нанокерамики связывают многие перспективные направления: производство легких, прочных, термостойких материалов для различных изделий – корпусных деталей автомобилестроения, строительства (трубы, детали облицовки строений), бытовой промышленности (облицовка холодильников, мебель, электроприборы), прецизионных инструментов типа микротонных пластин и хирургических скальпелей, лопаток турбин, ракетных обтекателей, защитных покрытий космических кораблей; конструирование топливных элементов, сенсоров, солнечных батарей; элементов микроэлектроники и микромеханических систем; материалов для носителей информации.

Подобные материалы также тестируются для использования в качестве обшивочных материалов космических станций, как заменитель металлических корпусов баллистических ракет, а также ракет, предназначенных для запуска спутников; для иллюминаторов реактивных самолетов; военного обмундирования (защитных шлемов). Особую роль играет нанокерамика для применения в медицинской практике, например, при создании биосовместимых материалов для имплантатов – в ортопедии и в травматологии, сердечно-сосудистой и челюстно-лицевой хирургии, стоматологии.

Некоторые примеры изделий, полученных из нанокерамики, приведены на рис. 8.3.

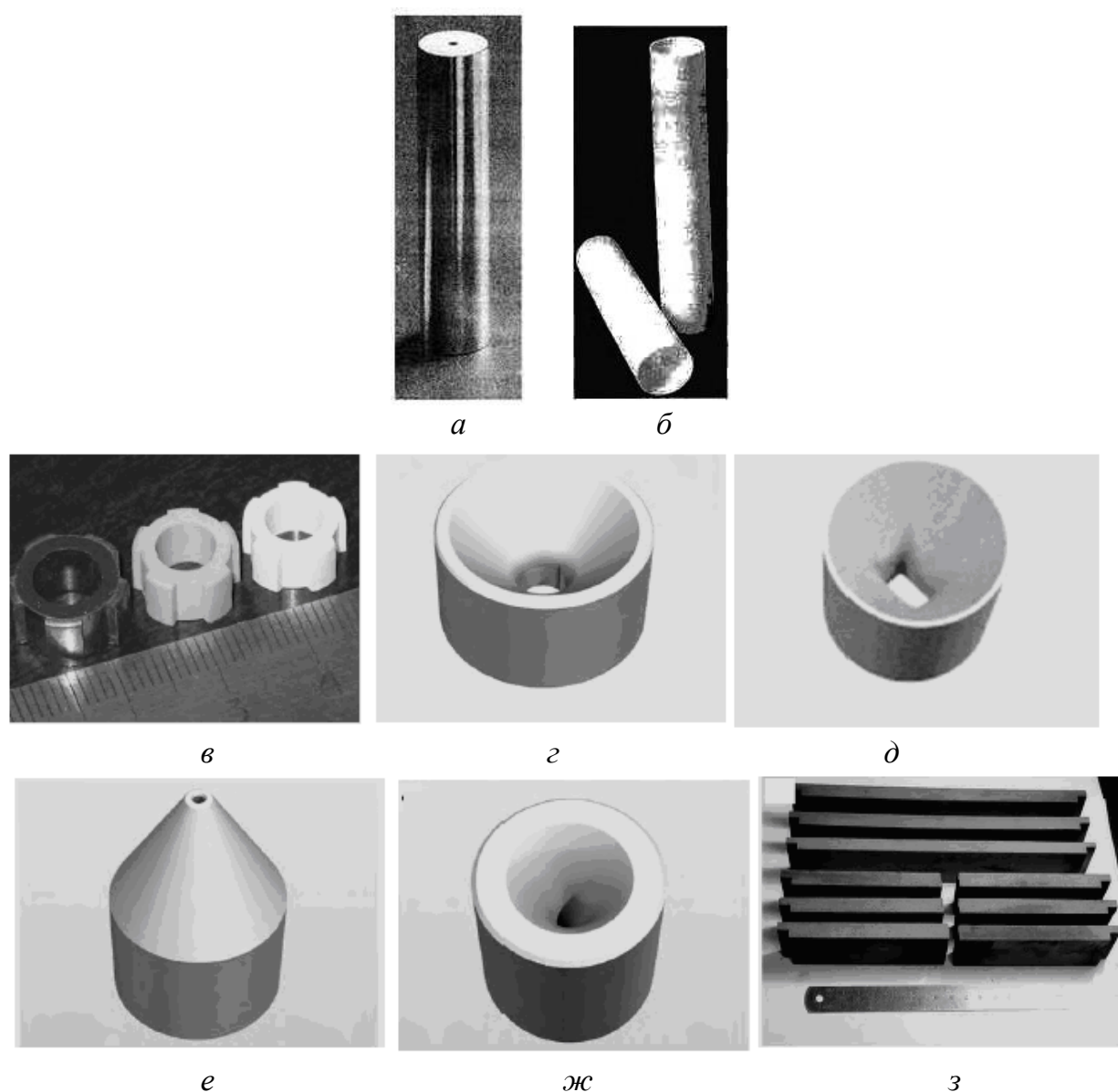


Рисунок 8.3 – Керамические изделия с наноструктурой, полученные компактированием нанопорошков:

метод ЭВП: *а* – разгонное сопло из керамики MgAl_2O_x для агрегатов гидроабразивного резания (длина 80 мм, наружный диаметр 10 мм, диаметр отверстия 1 мм); *б* – трубки из керамики $(\text{ZrO}_2 + \text{Gd}_2\text{O}_3)$ для топливных элементов (длина 90 мм, наружный диаметр 16 мм, толщина стенок 0,5 мм);

метод ультразвукового прессования: *в* – турбинки бензонасоса (Y-TZP-нанокерамика); *г* – фильера для волочения проводов (Y-TZP- нанокерамика);

д – калибр для изолирования обмоточных проводов (Y-TZP- нанокерамика); *е* – дорн для телефонных проводов (Y-TZP- нанокерамика);

ж – матрица для наложения резиновой изоляции на кабель (Y-TZP – нанокерамика); *з* – мишень из ZrB_2 --керамики для магнетронного распыления

8.1.6. Нанопористые материалы

Как указывалось в п. 5.2.2, важнейшим классом функциональных наноматериалов, полученных методом порошковой технологии, являются нанопористые материалы, характеризующиеся высокоразвитой поверхностью с большим количеством полостей или каналов, рис. 8.4, которые могут быть заполнены различными веществами.

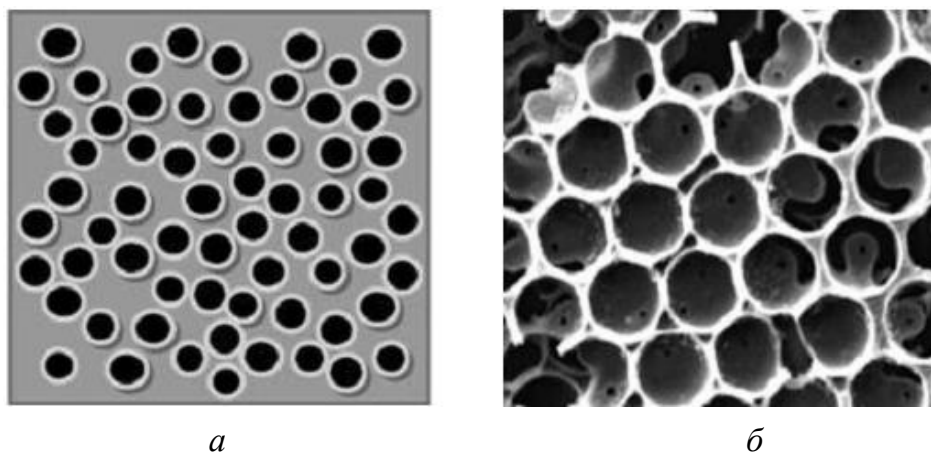


Рисунок 8.4 – Схема распределения пор в наноматериале (а) и микрофотография керамической наномембраны (б)

Перенос экстракционного процесса в низкоразмерную область и заключение экстрагента в нанокапсулы является новой перспективной технологией.

Подобные материалы составляют отдельный, весьма важный класс наноструктурированных материалов и могут иметь широкое применение в качестве фильтров, например, для очистки газов и жидкостей; сорбентов; сепараторов и контейнеров для хранения газообразных продуктов, топлива, лекарственных препаратов; медицинских имплантатов; молекулярных сит для изотопного разделения элементов и т.д.

♦ Например, данные материалы могут решить одну из важнейших проблем, играющих большую роль для человечества, – *очистку воды на основе нанофильтрации*. Мембраны с порами размером ~ 10 нм, кроме фильтрующих свойств, обеспечивают абсолютный барьер для микроорганизмов и получение микробиологически безопасной воды без процесса хлорирования.

♦ Металлические объемные нанофильтры перспективны для использования в системах *водоподготовки и очистки теплоносителей реакторов атомных электростанций, для переработки радиоактивных отходов, тонкой очистки воздуха* и т.д.

♦ В энергетике достаточно большой прогресс также может быть связан с новым классом пористых материалов с точно определенным размером пор нанодиапазона и высокой удельной поверхностью. Их применение в *устройствах накопления энергии, химического разделения веществ, электрохимических элементах*, способствует повышению емкости устройств, скорости их зарядки и разрядки, регулированию процессов абсорбции и переноса.

Подобные пористые материалы в дальнейшем могут использоваться для создания нового поколения дешевых, высокоэффективных, высокоемких и экологически безопасных газопоглощающих элементов (например, для акумуляции водорода и метана) для хранения и транспортировки энергоносителей для различных нужд промышленности.

Кроме того, на основе пористых наноматериалов возможно создание устройств, которые поглощают H_2S , H_2O , CO , CO_2 из природного газа непосредственно из буровой скважины, что облегчает транспортировку газа к потребителю.

♦ Полимерные пористые нанопленки (наномембраны) испытываются для применения в *пищевой промышленности* для углубленной переработки молока, в производстве продуктов детского питания, а также в *фармацевтической промышленности*.

8.1.7. Магнитные наноматериалы

Магнитные свойства наноструктур обладают большим разнообразием и значительно отличаются от традиционных материалов.

Особенностью наноструктурирования является возможность создания новых материалов с заранее заданными магнитными свойствами, с заданным видом кривой намагничивания – магнитомягких, магнито жестких, а также магнитных наноустройств на их основе.

К числу наиболее характерных и впечатляющих магнитных свойств нанокластеров и наноструктур следует отнести следующие:

♦ *суперпарамагнетизм* – состояние, при котором направление намагниченности малых частиц благодаря тепловым флуктуациям хаотически изменяется, подобно тому, как изменяется под воздействием теплового движения направление магнитных моментов атомов или ионов в парамагнетике. В результате подобная система малых частиц ведет себя в магнитных полях и при изменении температуры подобно парамагнитному газу. Намагниченность суперпарамагнетиков может быть во много раз больше намагни-

ченности обычных парамагнетиков. Данный эффект проявляется при размерах магнитных кластеров 1–10 нм;

- ♦ *магнитную однодоменность нанокластеров и наноструктур вплоть до 20 нм;*

- ♦ *процессы намагничивания, которые чувствительны не только к характеру магнитного упорядочения кластера, но и к его размеру, форме;*

- ♦ *магнитную анизотропию и эффекты магнитного квантового туннелирования, при которых намагниченность меняется скачками подобно эффектам одноэлектронной проводимости;*

- ♦ *эффект гигантского магнетосопротивления.*

Прямым следствием уменьшения размеров существующих магнитных, а также электронных и оптических устройств до наноразмеров является значительная миниатюризация различных схем и устройств, повышение их эффективности. Например, для вычислительной техники это выражается в резком возрастании плотности записи информации, емкости и быстродействии.

Рассмотрим некоторые примеры применения магнитных наноматериалов.

- ♦ В последние годы благодаря изучению свойств наноматериалов, полученных контролируемой кристаллизацией из аморфного состояния, см. п. 7.4, открыт *новый класс магнитомягких материалов с высоким уровнем статических и динамических магнитных свойств, обладающих низкой коэрцитивной силой, высокой магнитной проницаемостью при малых затратах на перемагничивание – сплавы на основе Fe-Si-B с небольшими добавками Nb, Cu, Zr. Применение данных магнитных наноматериалов в электротехнике и электронике как трансформаторных сердечников, магнитных усилителей и импульсных источников питания, а также в технике магнитной записи и отображения информации позволяет обеспечить значительную миниатюризацию этих устройств, стабильную работу в широком диапазоне температур и частот.*

- ♦ Достаточно широко уже используются *нанокристаллические магнитотвердые материалы, например, на основе Fe-Nd-B, Fe-Sm-N, обладающие высокими значениями коэрцитивной силы, перспективные для изготовления миниатюрных постоянных магнитов.*

- ♦ Важной областью применения магнитных наноматериалов являются *устройства записи информации. Основные требования, предъявляемые к данным системам – легкость воспроизведения, высокая плотность записи информации, устойчивость при хранении, невысокая стоимость.*

Существенный прогресс в этом направлении был достигнут благодаря открытому в 1988 г. явлению *гигантского магнетосопротивления* – квантово-механического эффекта, наблюдаемого в многослойных тонких пленках нанометровой толщины из чередующихся ферромагнитных и немагнитных слоев (Fe/Cr, Co/Cu и т.д.), проявляющегося в существенном уменьшении электрического сопротивления в присутствии внешнего магнитного поля.

Этот эффект в слоистых наноматериалах является чувствительным детектором слабых магнитных полей и является основой для создания высокочувствительных головок магнитных дисков.

Использование этого эффекта позволяет производить запись данных на жестких дисках с атомарной плотностью информации и существенно повысить скорость считывания информации.

Для головок высокоплотной магнитной записи перспективным материалом являются также нанокристаллические пленки на основе железа с добавками тугоплавких соединений (ZrN, AlN). Подобные структуры, помимо высоких магнитных свойств (относятся к магнитомягким), обладают высокой износостойкостью и термической стабильностью.

♦ Одним из важнейших направлений практического применения наномангнитных материалов связано с проблемой *увеличения емкости магнитных накопителей информации, например, жестких дисков.*

Основной механизм хранения информации включает в себя намагничивание в определенном направлении малой области магнитного носителя, которая называется битом. Существующие магнитные устройства хранения информации (жесткие диски) основаны на использовании кристаллов сплава хрома и кобальта. При размерах бита менее 10 нм вектор намагниченности в соседних кристаллах может поменять направление под действием тепловых флуктуаций, стирая память.

Для преодоления этого недостатка используются покрытия, состоящие из наноразмерных (~ 3...5 нм) магнитных зерен (например, FePt) с более высокими значениями намагниченности насыщения и сильным взаимодействием между зернами (разработка *IBM*).

При столь малых размерах магнитных частиц магнитные векторы атомов в присутствии внешнего магнитного поля ориентируются одинаково в пределах зерна, что устраняет проблемы, связанные с наличием доменных стенок и соседних областей с разными направлениями намагниченности.

Подобная структура поверхности жесткого диска позволяет повысить плотность записи информации в 10 раз (до 150 Гбайт на квадратный дюйм) по сравнению с существующими коммерческими носителями.

♦ *Ферроматнитные жидкости*, рис. 8.5, представляющие собой коллоиды, содержащие нанометровые магнитные частицы (металлов и оксидов), взвешенные в воде, керосине, трансформаторном масле, *используются в качестве вакуумных уплотнителей для высокоскоростных вакуумных шпинделей; вязкостных глушителей колебаний в воздушных зазорах шаговых двигателей, используемых в самолетах; в качестве герметика в приводных устройствах дисководов, препятствующего проникновению пыли внутрь корпусов жестких дисков персональных компьютеров; в акустических динамиках; в системах охлаждения и электроизоляции силовых трансформаторов, в том числе силового оборудования на космических станциях; в методах обогащения руды и сортировке металлолома. В будущем данные материалы планируют применять также для разработки наноразмерных подшипников, в которых будет одновременно осуществляться удержание и смазка вращающегося внутри втулки вала и т.д.*

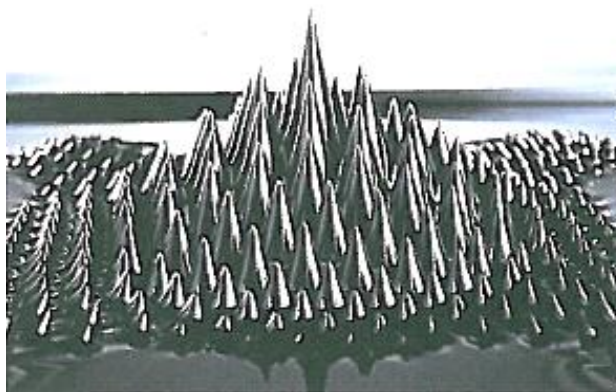


Рисунок 8.5 – Магнитная жидкость, помещенная в магнитное поле

♦ *Весьма перспективны углеродные ферромагнетики.*

Например, углеродные нанотрубки с частицами железа на концах могут стать *основой для устройств магнитной записи высокой плотности.*

Углеродные нанотрубки, напыленные железом, а также интерметаллидами самария с кобальтом типа $\text{Sm Co}_x\text{Co}_y$ *применяются в магнитных чернилах и тонерах.*

♦ *Наночастицы, обладающие магнитными свойствами, представляют интерес для медицины, что связано с возможностью дистанционного управления ими при наложении внешнего магнитного поля, например, в он-*

кологии, когда при магнитных превращениях происходит разогрев опухоли и гибель раковых клеток.

♦ *Важной областью исследований в наномagnetизме является создание материалов, в которых присутствующие поры заполняются магнитными наночастицами.* Подобная идея заимствована из живой природы – существуют биологические молекулы ферритина, которые состоят из белковой оболочки в виде поллой сферы с наружным диаметром 12,5 нм и внутренним 7,5 нм; полость данной сферы заполнена железом. Эта молекула в биологических системах играет роль хранилища железа (четверть железа в организме человека находится именно в ферритине).

8.1.8. «Интеллектуальные» материалы

В последние годы особое внимание уделяется созданию так называемых «интеллектуальных» материалов и интеллектуализации промышленных технологических процессов производства.

«Интеллектуальные» материалы представляют собой логический результат исторического развития материалов в ряду: конструкционный материал → композиционный материал → функциональный материал → «интеллектуальный» материал.

Формирующиеся в настоящее время концепции «интеллектуальных» материалов связывают его функциональные свойства с качествами, присущими живому организму, т.е. со способностью объекта при внешнем воздействии распознавать возникшую ситуацию, реагировать на изменение окружающей среды (сенсорная функция); вырабатывать стратегию поведения, т.е. оценивать ситуацию и делать выводы (процессорная функция); возбуждать необходимую реакцию, т.е. проявлять исполнительное свойство, при котором материал совершает действие или подает сигналы (эффeкторная функция). Подобные классы «интеллектуальных» материалов позволяют реализовать новые подходы в создании материалов с заранее заданными свойствами.

Предполагается, что существенный вклад в разработку и развитие указанной концепции, в формирование физических представлений, необходимых для создания данного класса материалов, должны внести нанотехнологии.

Примерами проявления «интеллектуальности» материалов, формируемой с помощью нанотехнологий, могут быть следующие свойства:

♦ *Самодиагностика и самовосстановление* поврежденных структур в наномасштабе (выявление различного рода дефектов и их устранение); данное свойство уже частично реализовано для конструкционных полимеров.

♦ *Перестройка наноструктур при внешнем воздействии*. Например, под действием механических напряжений, превышающих критические значения, происходит не разрушение, как это наблюдается в традиционных материалах, а лишь перестройка структуры (углеродные кольца стенок нанотрубок в виде почти правильных шестиугольников меняют свою структуру, но не рвутся).

♦ *Молекулярное распознавание*, т.е. реакция материала на определенные химические, механические, электромагнитные возмущения или раздражители. Примером подобных материалов могут быть композиты с наполнителем из углеродных трубок, проявляющие высокую прочность при механическом нагружении. Другая возможность реализации данного свойства – создание наноматериалов с миниатюрными видеодатчиками и светоизлучающими элементами, обеспечивающими визуализацию невидимых в обычных условиях объектов. Применение подобных материалов возможно в медицине, военно-промышленном комплексе, бытовой промышленности.

♦ *Избирательная реакция* на различные внешние воздействия на молекулярном уровне. Например, присутствие в материале (кристаллическом, полимерном) пор наноскопического размера позволяет проходить молекулам или небольшим атомным кластерам одного вещества и задерживает молекулы другого, т.е. происходит нанофильтрация, которая находит применение в очистке воздуха, воды, создании тканей для производства одежды и т.д.

♦ *Проектируемый катализ*, т.е. контроль химической активности веществ на наноуровневом локальном масштабе, что позволяет значительно экономить сырье и получать заданную структуру материала.

Возможно создание «интеллектуальных» наноматериалов, которые обладают сочетанием нескольких из перечисленных свойств.

Таким образом, проектирование на наноуровне позволяет создавать материалы, которые могут динамически реагировать на внешнее воздействие («ремонттировать» себя или изменять свои функциональные характеристики), их поведением можно управлять по заранее созданной программе, и в этом плане они являются «интеллектуальными».

8.2. Микроэлектроника

Микроэлектроника – яркий пример области, где уменьшение размеров элементов выступает основным средством прогресса технологии.

При этом классические методы производства подходят к своему естественному экономическому и технологическому барьеру. Следующим логическим шагом развития электроники является нанотехнология.

Сегодня уже с полным правом можно говорить о молекулярной электронике и нанoeлектронике как о принципиально новом этапе развития.

Именно в области электроники сделаны наиболее заметные практические шаги нанотехнологии, рис. 8.6.

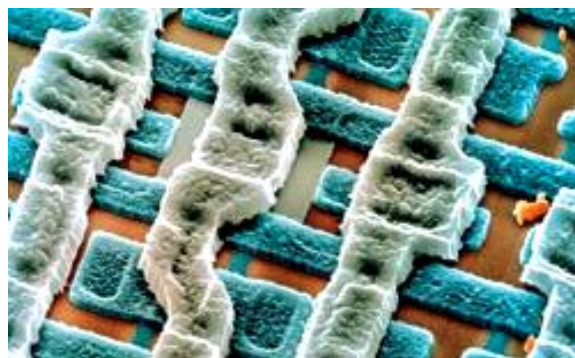
Главной целью молекулярной электроники является создание сложных молекулярных систем, реализующих одновременно несколько различных эффектов и выполняющих сложные задачи. Роль функциональных элементов электронных устройств (сопрягающих элементов – проводов, переключателей и изоляторов, сборочно-монтажных установок, элементов памяти) выполняют отдельные молекулы.

Не случайно основное внимание в этой области сосредоточено именно на молекулярных системах. Во-первых, молекула представляет собой идеальную квантовую структуру, состоящую из отдельных атомов, движение электронов в которой задается квантовомеханическими законами и является естественным пределом миниатюризации.

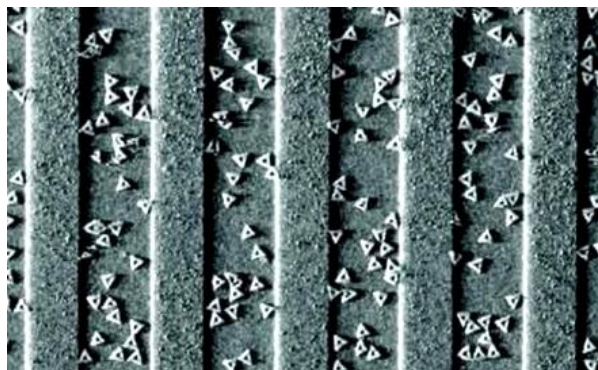
Другой, не менее важной, особенностью молекулярной технологии является то, что создание подобных структур возможно на принципе самоорганизации и самосборки. Именно с принципом самосборки связывают возможность проектирования завершенных технологических процессов для создания молекулярных электронных систем и дешевого производства их в промышленном масштабе.

В настоящее время процессы самосборки (в том числе с использованием молекул ДНК, см. рис. 8.6, б) для производства элементов микроэлектроники уже начинают активно использоваться и в производстве. В частности, известная компания *IBM* внедряет эти процессы для создания компьютерных интегральных схем нового поколения, что, как ожидается, позволит существенно улучшить их характеристики.

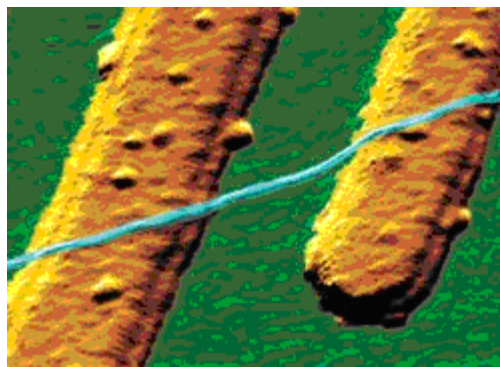
Значительный эффект в области молекулярной электроники может быть достигнут в связи с интеграцией фуллереноподобных структур и нанотрубок в электронные устройства.



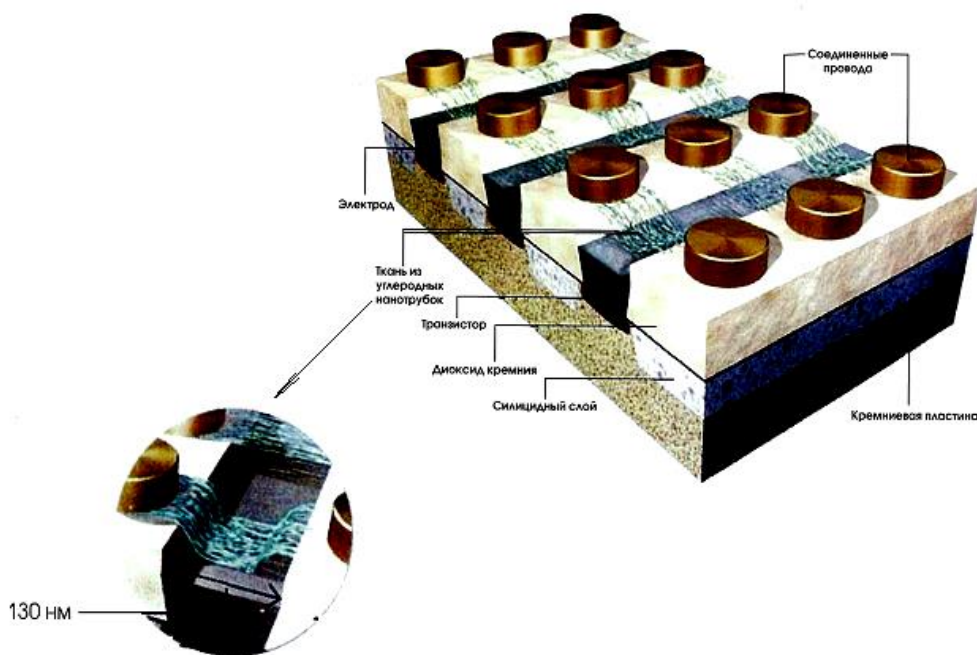
a



б



в



г

Рисунок 8.6 – Примеры применения нанотехнологий в электронике:

a – фрагмент микросхемы на наноструктурах;

б – самосборка молекул ДНК (треугольные структуры), используемых в качестве «каркаса» для создания микросхем; *в* – самый тонкий в мире провод из углеродных нанотрубок толщиной ~ 10 атомов на фоне платиновых электродов; *г* – триггер (переключательное устройство), изготовленный из ткани, состоящей из множества углеродных нанотрубок

Широкий спектр электрических свойств фуллеренов обеспечивает возможность получения электронных схем на их основе и создание в будущем «фуллереновой электроники». Фуллерены имеют шанс стать самой маленькой микросхемой в компьютерном процессоре.

Благодаря разнообразным электрическим, оптическим и магнитным свойствам, высокой механической прочности и химической стабильности, а также связи между геометрической структурой и электронными характеристиками углеродные нанотрубки являются уникальным материалом для производства рабочих элементов электронных устройств нанометрового (молекулярного) размера, электронных логических схем, элементов памяти с рекордно малыми размерами, см. рис. 8.6, в.

В ближайшие 10...15 лет может начаться массовый переход с кремния (основного материала в производстве полупроводниковых устройств), возможности которого в плане дальнейшей миниатюризации электронных схем практически исчерпаны, на углеродные нанотрубки, которым отводится бесспорно лидирующее положение среди перспективных «претендентов».

Технология «нанотрубных» транзисторов позволит перейти на терабитный уровень плотности элементов ($\sim 10^{11}$ транзисторов на 1 см^2).

Использование нанотрубок в виде миниатюрных электрических проводников для изготовления микросхем обеспечит решение проблемы тепловыделения, которая является доминирующей при повышении информационной мощности «чипов». Это объясняется тем, что электрический ток протекает по нанотрубкам практически без выделения тепла, плотность тока достигает рекордных значений $\sim 10^7 \text{ А/см}^2$, при которых традиционно применяемые медные проводники испаряются.

На основе углеродных нанотрубок возможно создание полупроводниковых гетероструктур, т.е. структур типа металл-полупроводник, используемых для создания одного из основных элементов электронных схем – выпрямляющего диода, а также транзисторов, сложных электронных приборов, состоящих из нескольких элементарных электронных устройств на одной трубке и т.д.

Технология изготовления подобных структур может быть существенно упрощена благодаря уникальному свойству углеродных трубок изменять электропроводность при изменении геометрии, в частности, при изгибе (замене двух углеродных шестиугольников в структуре нанотрубки пяти- и семиугольником), рис. 8.7. В результате одна часть изогнутой трубки оказыва-

ется металлической, другая – полупроводниковой, что и представляет собой молекулярный гетеропереход металл-полупроводник.

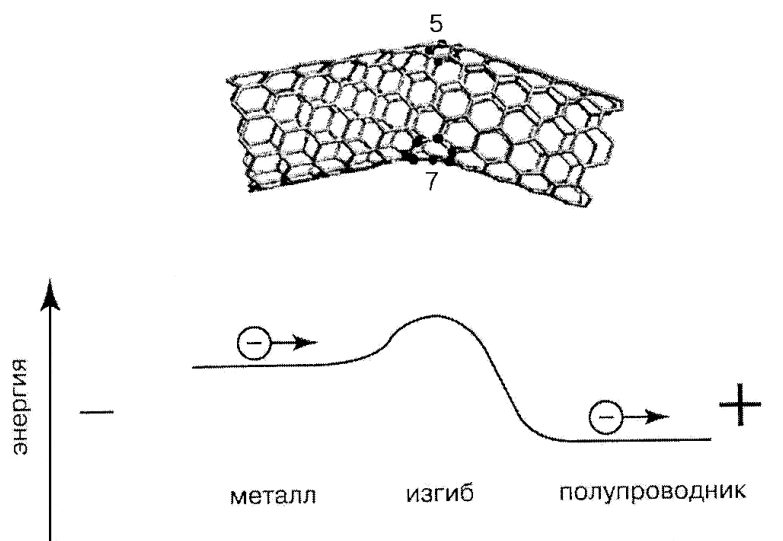


Рисунок 8.7 – Влияние изгиба углеродной нанотрубки на энергию подвижных электронов (электропроводность)

Перспективным направлением применения углеродных наноструктур в области электроники является также создание сложных электронных микросхем «наращиванием» с помощью сочетания генеративной технологии трехмерной печати (*3D Printing*) и нанотехнологии. Суть этого процесса состоит в том, что микросхемы с требуемой «структурой» создаются с помощью струйного принтера, заправляемого содержащим нанотрубки раствором и «печатающего» проводящие слои из нанотрубок.

Существуют прогнозы по конструированию на основе углеродных нанотрубок энергонезависимых запоминающих устройств («*nonvolatile memory*»), способных сохранять свои молекулярные характеристики без внешнего физического контроля, в данном случае, без подачи напряжения. На базе подобных устройств планируется создание персональных компьютеров с «мгновенным запуском».

Новые возможности в повышении мощности, температурной и радиационной стойкости, расширении диапазона частот, улучшении эргономических характеристик электронных приборов открывает направление, в котором синтезируются идеи вакуумной и твердотельной электроники, – **наноэлектроника**. Именно в этой области ожидаются наиболее революционные достижения, приближающиеся к квантовым пределам, когда «работает» один электрон, один спин, квант магнитного потока, энергии и т.д.

Характерной особенностью развития микроэлектроники является закон Мура, рис. 8.8, согласно которому плотность монтажа элементов электронных устройств, определяющая быстродействие и мощность вычислительных систем, должна удваиваться каждые два года.

В соответствии с этим прогнозом отдельные элементы должны иметь размер в 2012 г. ~ 50 нм (в данный момент уже освоена технология ~ 45 нм и даже менее), в 2020 г. ~ 10 нм, а к 2035 г. элемент микросхемы будет состоять из нескольких атомов, а его размер окажется ~ 1 нм.

Таким образом, для обеспечения дальнейшего прогресса вычислительной техники на основе миниатюризации элементов микросхем в соответствии с критериями закона Мура необходимо привлечение нанотехнологий. При этом определяющее влияние на функционирование устройств электроники будут оказывать квантовомеханические эффекты.

Значительные перспективы развития нанoeлектроники связывают со сверхтонкими слоями кристаллических веществ и многослойными полупроводниковыми гетероструктурами, полученными, например, методом молекулярно-лучевой эпитаксии, см. п. 3.7, благодаря которым сформировалось новое направление твердотельной электроники и появился целый ряд новых приборных направлений, в том числе приборов на квантовых ямах и квантовых точках.

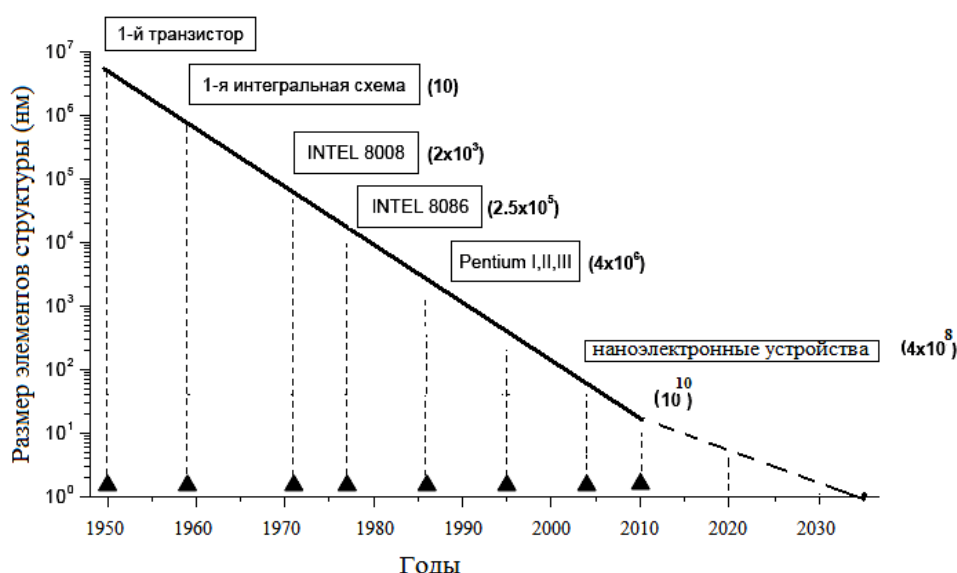


Рисунок 8.8 – Динамика уменьшения размеров элементов интегральных схем (в скобках указано число транзисторов)

Развитие нанотехнологии позволит сконструировать принципиально новые элементы интегральных схем, такие, например, как одноэлектронные запоминающие устройства на базе квантоворазмерных структур, одноэлек-

тронные транзисторы, потребляющие предельно малые энергии на переключение. Применение подобных устройств позволит реализовать быстродействие систем \sim ТГц, т.е. $\sim 10^{12}$ операций в секунду, плотность записи информации $\sim 10^3$ Тбит/см², что на несколько порядков выше достигнутых сегодня параметров, а энергопотребление – на несколько порядков ниже. Наиболее распространенный процессор конца XX – начала XXI века *Pentium®Pro* имеет производительность $\sim 3 \cdot 10^8$ операций в секунду.

Уменьшение до предельных значений элементов электроники способствует и миниатюризации электронных устройств на их основе, в том числе созданию сверхминиатюрных компьютеров.

Следующим этапом развития наноэлектроники и нанотехнологий в целом является создание *квантовых компьютеров*, позволяющих фантастически повысить быстродействие, объем памяти и другие характеристики.

Идея создания квантовых компьютеров основана на применении квантовых вычислений с использованием в качестве логических констант квантовых свойств частиц, в частности, спина – собственного момента вращения электрона. При этом электрон является носителем одного бита информации; локализация электронов реализуется с помощью квантовых точек; ячейкой хранения информации является квантовый бит, или кубит (*quantum bit – qubit*).

Квантовые компьютеры смогут решить задачу моделирования нанобъектов, имеющую не только теоретическое, но и практическое значение, поскольку, как известно, компьютерное моделирование позволяет существенно сократить время и расходы на стадии разработки нового изделия, что весьма важно для нанотехнологического производства.

Первые попытки создать квантовый компьютер уже реализованы, рис. 8.9.

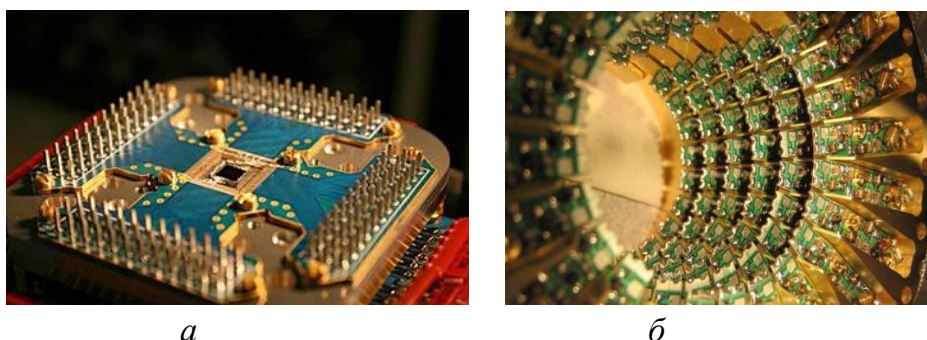


Рисунок 8.9 – Прообраз квантового компьютера:

- a* – 250 атомов цезия «заперты» с помощью лазера в оптической решетке;
- б* – квантовый компьютер, представленный компанией *D-Wave Systems*, Канада

8.3. Фотоника

В последние годы фотоника (наука о генерации и управлении фотонами, т.е. квантами электромагнитного излучения, в узком смысле слова, света) все чаще рассматривается в качестве альтернативы электронике во многих областях науки и техники, связанных с коммуникационными или информационными технологиями. Эта тенденция объясняется тем, что использование фотонов вместо электронов в процессах передачи и переработки информации создает существенные преимущества, прежде всего, вследствие быстродействия и помехоустойчивости фотонных каналов связи.

Приборными применениями фотоники являются оптические, волоконно-оптические, оптоэлектронные устройства.

Последние годы отмечены быстрой миниатюризацией множества оптических устройств – резонаторов, волноводов, интерферометров и т.д. На этой основе уже возникла отрасль производства, позволяющая выпускать различные приборы подобного типа с размером структур менее 100 нм. Причем зачастую используются те же идеи и тенденции, на основе которых происходит миниатюризация и электронной техники.

Развитие нанофотоники осуществляется главным образом за счет сочетания фотонных и электронных компонент. Так, размеры многих оптических устройств могут быть значительно уменьшены при замене традиционно применяемых в этой области материалов (стекло, ниобат лития) на материалы полупроводниковой техники – кремний, арсенид галлия и т.д. Такие сверхмалые элементы могут быть в дальнейшем объединены в единую систему, что позволит создать высокоэффективные и многофункциональные оптические устройства переработки информации на одной микросхеме для последующей разработки гибридных электронно-фотонных систем со сложной структурой для информационных технологий.

Важным направлением миниатюризации фотонных устройств и их интеграции в сложные вычислительные системы является использование фотонных кристаллов – искусственно созданных периодических наноструктур, в которых электромагнитные волны некоторых частот (или диапазонов частот) не могут распространяться. На основе фотонных кристаллов могут быть созданы миниатюрные мощные нанорезонаторы, позволяющие локализовать электромагнитные поля в малых объемах в течение длительного времени, высокоэффективные светодиоды и лазеры, оптоволоконные волноводы, рис. 8.10, оптические переключатели и фильтры, биодатчики новых типов и т.д.

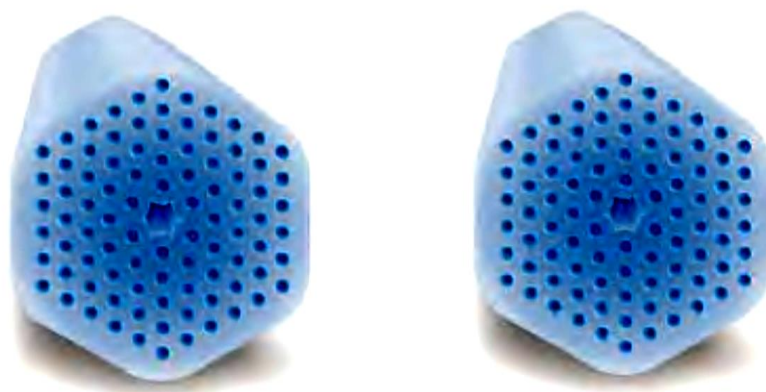


Рисунок 8.10 – Световоды на основе фотонных кристаллов

Развитие нанотехнологий способствует прогрессу волоконно-оптических систем связи, которые основаны на направленной передаче световой энергии с помощью оптических волокон.

Увеличение пропускной способности волоконно-оптических каналов связи подразумевает, прежде всего, создание высокоэффективных излучающих и фотоприемных устройств.

Применяемые лазерные диоды в качестве излучателей и фотоприемные устройства являются типичным продуктом нанотехнологий, поскольку представляют квантоворазмерные гетероструктуры с характерной толщиной в несколько нанометров.

Перспективным направлением в развитии быстродействующих оптоволоконных линий связи для передачи информации является также использование атомных кластеров, которые позволяют создавать лазерные устройства с регулируемой длиной волны за счет изменения размера кластера. Развитие этого направления связано с нанотехнологией квантовых точек.

Дальнейшее совершенствование основного элемента волоконно-оптических каналов – оптоволокна также связывают с наноструктурами.

Важным прикладным направлением использования наноэлектроники и нанофотоники является *существенное увеличение удельного веса использования электронных и оптоэлектронных компонентов в машиностроительных, химических, биологических и медицинских технологиях.*

Благодаря возможности создания с помощью нанотехнологии веществ и структур с заданным оптическим спектром можно «настраивать» источники и приемники излучения и селективно воздействовать на материалы и процессы; использование компактных мощных источников на основе нано-

структур позволит развить высокоточные, экономичные и экологически чистые технологии обработки материалов.

8.4. МЭМС и НЭМС - технологии

В настоящее время одной из общих тенденций развития современной техники является миниатюризация функциональных устройств. В наиболее явном виде эта тенденция проявилась в процессе эволюции электронных компонентов.

Вслед за электронными компонентами миниатюризация затронула и электромеханические устройства, т.е. устройства, преобразующие электрические величины – силу тока, напряжение в соответствующее линейное, угловое перемещение.

Микроэлектромеханические системы (МЭМС) представляют собой трехмерные микрообъекты и микромашины: моторы, насосы, турбины, микророботы, микродатчики. Промышленное производство МЭМС (технология их получения аналогична технологии производства микросхем) началось в конце 90-х годов, сейчас эти системы уже достаточно широко используются в различных сферах деятельности – телекоммуникации, транспорте, автомобилестроении, медицине и т.д.

Одной из основных тенденций развития МЭМС является дальнейшая миниатюризация, уменьшение энергопотребления и увеличение числа функций системы, что во многом связано с возможностью использования в составе систем элементов, созданных на основе нанотехнологий.

Таким образом, следующий шаг развития – перенос электромеханических систем в наномир, т.е. создание наноэлектромеханических систем (НЭМС), рис. 8.11.

Наноэлектромеханические системы представляют собой совокупность электронных и механических элементов, выполненных в наноразмерном исполнении на основе интегрированных технологий. Эти объекты развивают «наносилы» под действием электрического поля или света, или, наоборот, при приложении внешней силы создают электромагнитный отклик.

Приборы НЭМС, как правило, включают наночувствительный элемент, схему преобразования сигнала, системы управления, системы хранения и передачи информации.

Создание НЭМС является новым этапом в создании устройств, интегрирующих сенсорную, логически-аналитическую, двигательную и исполнительную функции.

Интеграция в одном устройстве МЭМС электроники и чувствительных наноэлементов породила огромное многообразие научных проектов и прогнозов применения, многие из которых уже воплощаются в жизнь.

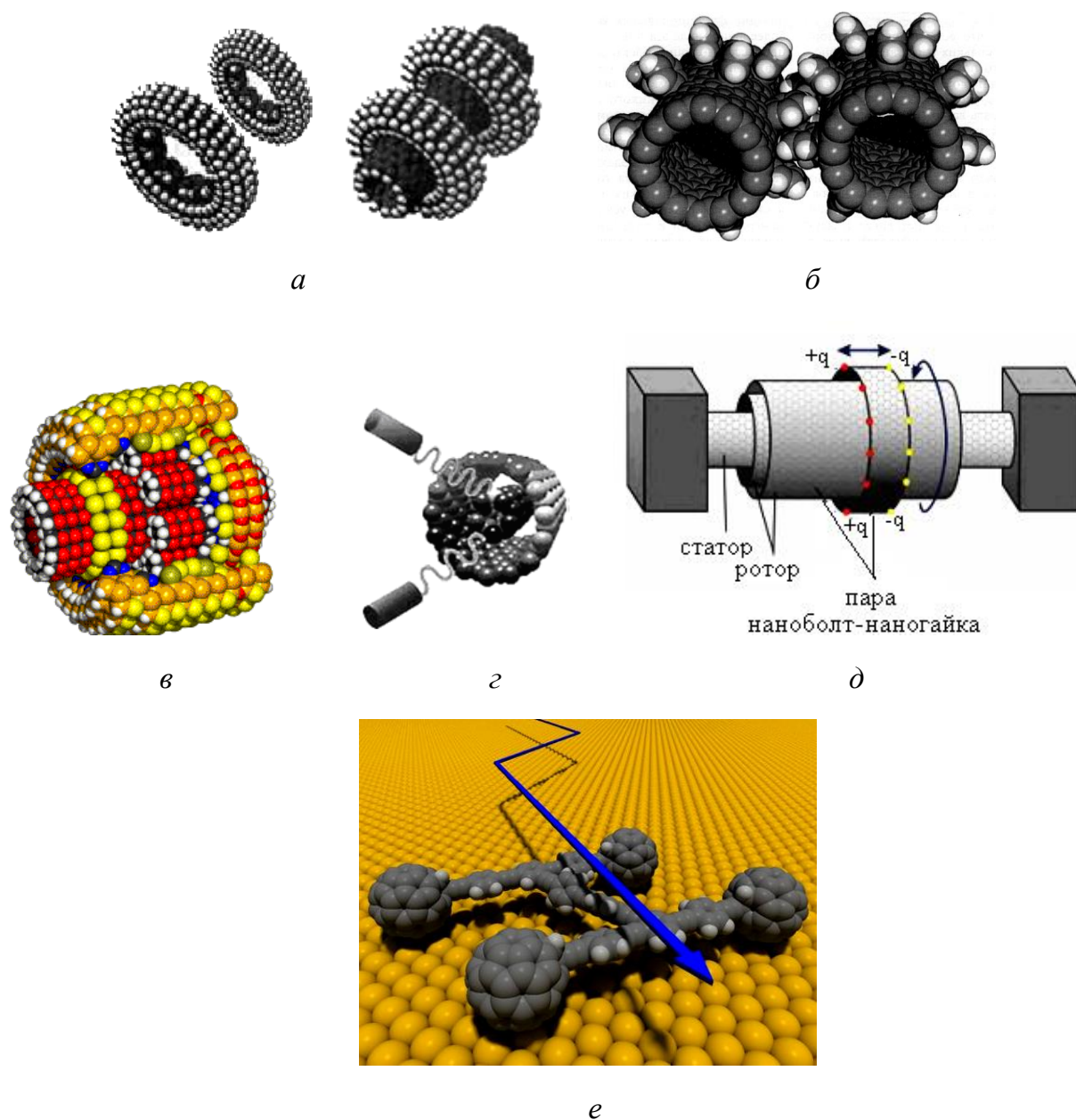


Рисунок 8.11 – Некоторые примеры НЭМС на основе наноматериалов:

a – наноподшипники; *б* – наностеренки на основе углеродных нанотрубок;

в – молекулярный редуктор; *г* – наномотор, приводимый в движение светом;

д – принципиальная схема наномотора (заряды на краях слоев могут быть получены химической адсорбцией и служить для управления наномотором с помощью электрического поля)

е – «наноавтомобиль» из 300 атомов с колесами из молекул фуллерена, связанных химическими связями с «каркасом», ширина автомобиля ~ 4 нм

Именно на базе МЭМС и НЭМС планируется создание наноманипуляторов и нанороботов, нанокomпьютеров, целых нанолабораторий на кремниевой подложке для применения в вычислительной, телекоммуникационной, аэрокосмической технике и автомобилестроении, для создания средств обеспечения безопасности, в медицине, в бытовой технике.

Как ожидается, НЭМС произведут революцию в области *метрологии*, особенно при измерении чрезвычайно малых сил и смещений на молекулярном уровне.

Высокие скорости отклика системы на внешние силы позволят создавать на основе НЭМС чрезвычайно чувствительные измерительные устройства. Уже разработаны нанорезонаторы с фундаментальной частотой колебаний выше 10 ГГц (10^{10} Гц), которые нашли применение в качестве кантилеверов (упругой микроконсоли, по изгибу которой регистрируют силу взаимодействия зонда с поверхностью) в сканирующей зондовой микроскопии, нановесов (с возможностью регистрации материала весом до $10^{-14} \dots 10^{-15}$ г), нанотермометров, нанопинцетов и т.д.

К одному из важнейших перспективных классов НЭМС можно отнести также и наноактюаторы – молекулярные моторы с размерами до нескольких квадратных нанометров, которые могут использоваться в робототехнике, в управляющих устройствах, в космической технике, в биомедицине, в автомобилестроении и т.д.

Наибольший интерес в применении наноактюаторов представляет их использование в наноробототехнике, поскольку нанороботы можно рассматривать не только как целевой объект производства, но и оборудование для производства наноматериалов и наноконструкций. В настоящее время активно развивается несколько проектов подобных нанодвигателей, в том числе с использованием биологических структур.

Очевидно, что для движения какого - либо объекта нужно подвести к нему и затратить некоторое количество энергии. В микро- и наносистемах вместо электромагнитного принципа преобразования энергии, используемого повсеместно в «макроэлектронике», часто используют пьезо- и сегнетоэлектрический, электростатический, туннельный эффекты; в зависимости от выбора принципа работы наноустройств подвод энергии к микро- или нано-электрохимической системе может осуществляться электрически, термически или химически.

Одним из эффективных применений НЭМС является создание датчиков (сенсоров) различных величин – химических, биологических, ра-

диационных, действие которых основано на наномасштабных эффектах.

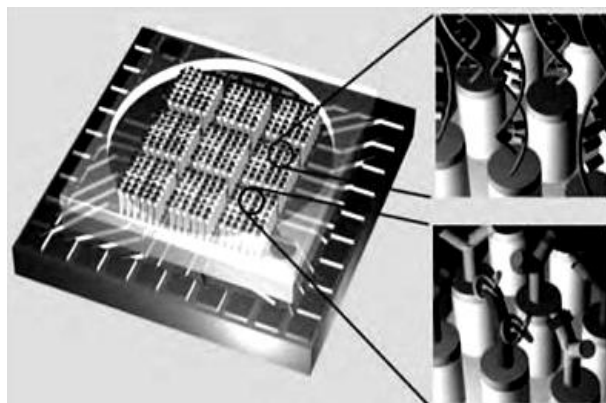
Разработаны миниатюрные датчики (по сути, химические лаборатории, размещающиеся на пластине $\sim 1 \text{ см}^2$), способные работать автономно в любых условиях и с помощью радиоволн объединяться в локальные сети для передачи собранной информации центральному компьютеру – самоорганизующиеся сенсорные сети.

Сенсоры могут использоваться для контроля состояния окружающей среды, мониторинга транспортных и коммуникационных систем (включая космические), поиска месторождений нефти и газа, получения информации о состоянии зданий и сооружений, дорог, загрязнения водоемов, в биологических, медицинских и военных целях и т.д., рис. 8.12.

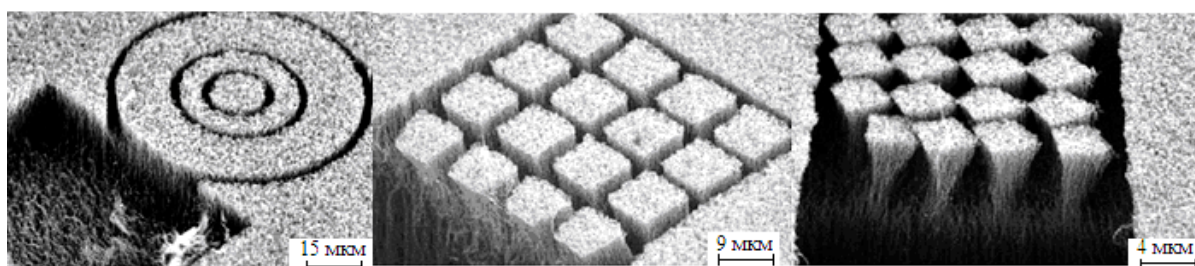
Работы по внедрению подобных датчиков уже начаты, в ближайшие годы процесс их производства приобретет массовый характер.



a



б



в

Рисунок 8.12 – Примеры сенсоров на основе нанотехнологий:

a – интегрированный прибор «*lab-on-chip*» медицинского назначения, позволяющий провести скоростной генетический анализ биологических материалов; H1-H4 – нагреватели и термодатчики; *б* – общий вид биодатчика

(углеродные нанотрубки на кремниевом «чипе»);

в – формообразование трехмерных структур для наносенсоров различного назначения с помощью интегрированной *RP*-нанотехнологии («выжигание» лазером на поверхности массива нанотрубок)

8. 5. Биотехнология и медицина

Одним из перспективных направлений применения нанотехнологий является биотехнология, т.е. совокупность методов для придания биологическим объектам заданных свойств с целью их использования в различных отраслях производства.

Биотехнология – многогранная сфера науки и производства, которая изучает биообъекты и биопроцессы на молекулярном и клеточном уровнях. Биотехнология позволит решить многие проблемы в области экологии, медицины, сельского хозяйства, нанoeлектроники, национальной обороны и безопасности. К подобным проблемам могут быть отнесены расшифровка геномов человека, животных, растений, генная инженерия, мониторинг окружающей среды, утилизация отходов, хранение и переработка сельскохозяйственной продукции, диагностика и лечение наиболее опасных заболеваний и т.д.

Сформировалось новое направление – **нанобиотехнология**, достижения которой уже используются в различных отраслях, например:

- ♦ *в машиностроении* – биомолекулы и микроорганизмы уже сегодня составляют основу примитивных наномашин, синтезирующих по заданной программе сложные полимеры и свои копии; молекулы ДНК собирают наночастицы в трехмерные структуры;

- ♦ *в электронике* – биологические объекты служат элементами микросхем и датчиков; на основе нейронов стало возможным соединение живых нервов с интегральными микросхемами;

- ♦ *в энергетике* – бактерии вырабатывают горючие газы и ликвидируют последствия нефтяных загрязнений; на основе бактерий уже создана «живая» нанобатарея;

- ♦ *в экологии* – бактерии поглощают вредные вещества, очищают сточные воды, используются для утилизации отходов;

- ♦ *в сельском хозяйстве* – используются трансгенные (генетически измененные) растения и животные, биологические средства защиты растений и т.д.;

- ♦ *в пищевой, фармацевтической, химической промышленности* – бактерии производят многие продукты, пищевые добавки, синтезируют сложные вещества и контролируют состав растворов и т.д.

С развитием нанобиотехнологии тесно связана качественно новая область медицинской науки – **молекулярная наномедицина**, основными направлениями развития которой являются следующие.

♦ *Создание биодатчиков и диагностических «лабораторий на чипе» (lab-on-chip), способных заменить целый комплекс оборудования, см. рис. 8.12, а, рис. 8.13. Подобные продукты с использованием методов изготовления микросхем и МЭМС-НЭМС-технологий уже созданы, например, для проведения генетических анализов.*

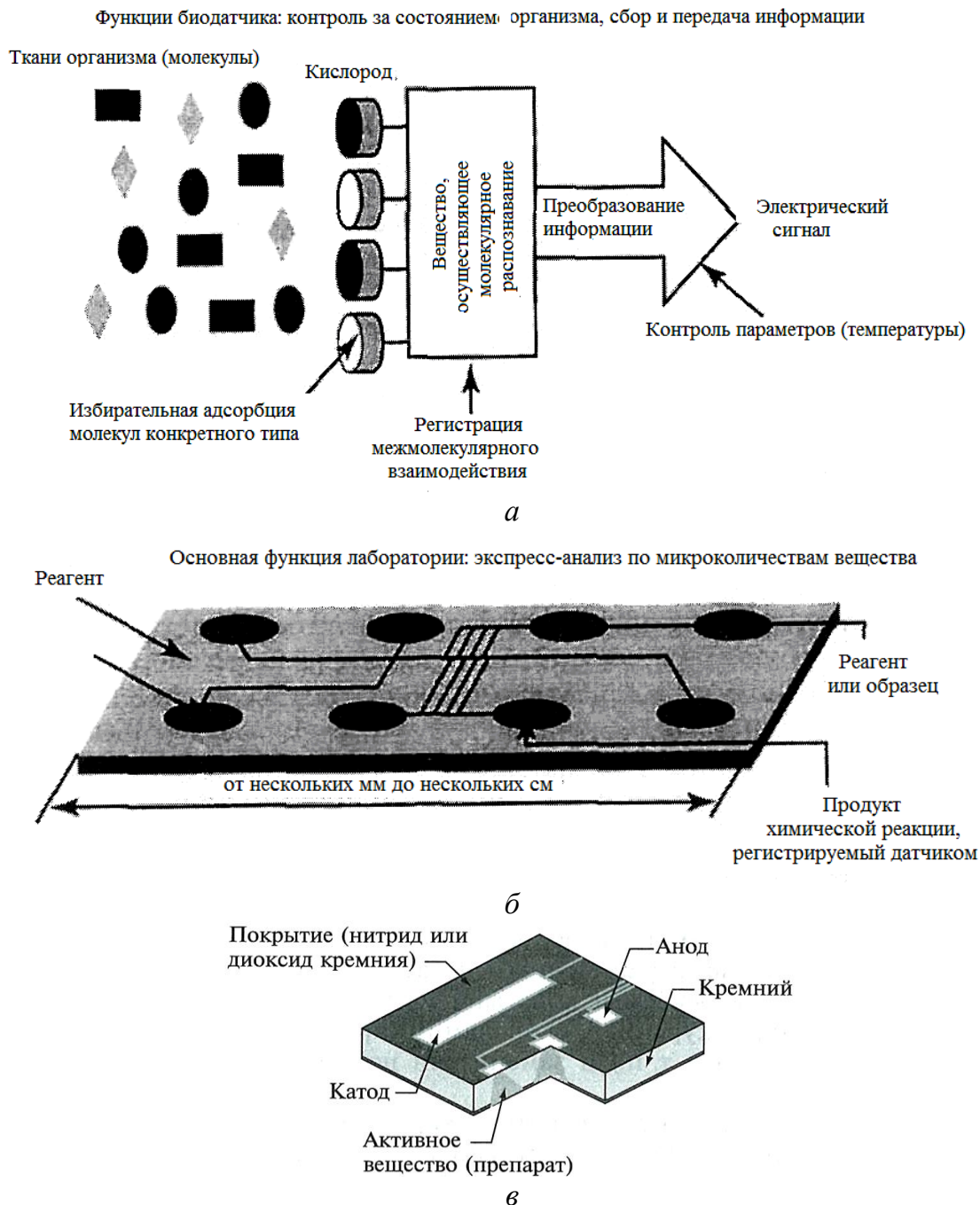


Рисунок 8.13 – Принцип работы и основные функции биодатчика (*а*), «лаборатории на чипе» (*б*); биочип (*в*)

♦ *Адресная доставка лекарств к пораженным органам и клеткам на основе создания молекулярных транспортеров (внутриклеточная терапия), в*

качестве которых используют природные «наноконтейнеры» на основе липидных слоев, рис. 8.14, полимерные наночастицы, фуллерены, наночастицы золота, магнитные наночастицы и т.д.

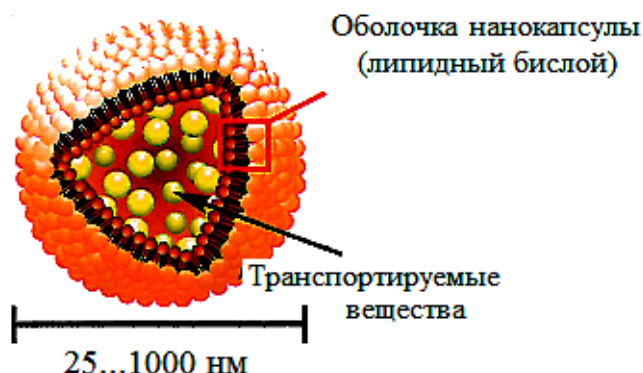


Рисунок 8.14 – Структура «наноконтейнера»

Подобные функции могут также быть выполнены с помощью имплантируемых устройств доставки – биологических чипов, представляющих собой наноразмерные искусственные устройства, рис. 8.12. в. Биочипы изготавливаются из кремния и содержат большое число крошечных резервуаров (микроконтейнеров) с контролируемым объемом, заполненных необходимым препаратом, который благодаря управляющему устройству в заданном количестве выделяется в необходимые органы или ткани организма (устройство проходит клинические испытания).

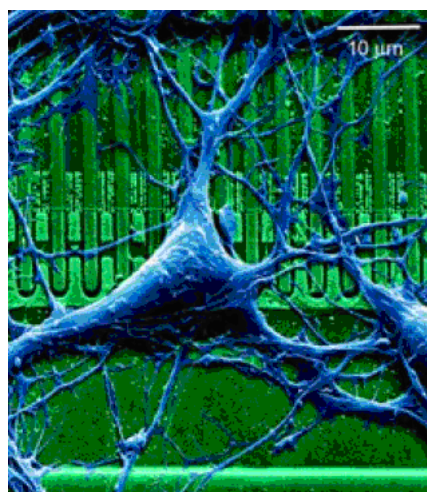
♦ Средства мониторинга состояния организма и диагностики заболеваний на клеточном и субклеточном уровне с помощью передачи визуальной информации о молекулярных структурах (молекулярная визиография), использования наночастиц как маркеров биологических молекул, применения инновационных нанотехнологических способов измерения .

♦ Нанороботы для «ремонта» поврежденных клеток, диагностики и лечения заболеваний, рис. 8.15, а.

♦ Лекарственные препараты с новым механизмом действия, бактерицидные и противовирусные средства на основе наноматериалов. Например, на основе наночастиц созданы бактерицидные препараты для эффективного заживления ран, противовирусные аэрозоли, самодезинфицирующая одежда и т.д. Нанопорошки лекарственных препаратов используются в медикаментах быстрого усвоения и действия для экстремальных условий (ранения при катастрофах, боевых действиях). Разрабатываются «интеллектуальные» препараты (реагирующие на изменение состояния организма, например, на повышение температуры).



а



б

Рисунок 8.15 – Наноробот в кровеносной системе (а) и «нейрочип» (б)

♦ *Наноимплантаты и медицинские изделия.* В данном направлении уже достигнут значительный прогресс. Сегодня уже применяется множество имплантируемых устройств – от механических суставов и соединительных деталей до сложных сердечных электростимуляторов. В будущем разнообразие и сложность подобного рода устройств будут возрастать в геометрической прогрессии и, главным образом, за счет нанотехнологий.

Перспективным классом имплантатов являются устройства, позволяющие управлять биохимией естественных процессов организма за счет программируемого выделения препаратов. Например, имплантируемое устройство сможет измерять уровень содержания сахара в крови и при необходимости немедленно вводить необходимое количество инсулина.

В качестве материала имплантатов, протезов, в травматологических устройствах уже используется наноструктурный титан, что обусловлено сочетанием его высоких механических свойств с высокой биологической совместимостью.

Уникальные медицинские устройства в виде стентов, фильтров и шунтирующих устройств кровообращения получены на основе нанокристаллического сплава нитинол NiTi , обладающего эффектом памяти формы.

Перспективны для использования протезов, имплантатов также наноструктурные покрытия углерода, композиционные нанопокртия на основе углерода, кремния, соединений SiO_x , SiN_x , титан-фуллереновые покрытия, кальций-фосфатная керамика, обладающие высокой биосовместимостью, химической, термической и механической стойкостью.

♦ Важное направление развития медицинских имплантатов связано с возможностью создания контактной среды между нервной системой, мозгом человека и электронными системами (*нейроэлектронные интерфейсы*, рис. 8.15, б). В частности, проводятся работы по стимулирующему воздействию на сетчатку глаза человека, что позволит возвращать зрение пациентам с некоторыми формами врожденной слепоты.

♦ Особую роль играет *восстанавливающая медицина*, основанная на производстве биологически активных веществ на принципе самосборки, производстве искусственных тканей и органов без реакции отторжения. Например, при тканевом инжиниринге предполагается использовать нановолокна на основе клеточных технологий.

8.6. Нанотехнологии в машиностроении

Основными направлениями, в которых может быть достигнут значительный эффект в машиностроении благодаря применению нанотехнологий, являются следующие.

1. Увеличение ресурса режущих и обрабатывающих инструментов на основе применения наноструктурных инструментальных материалов, инструментов с покрытиями.

2. Широкое внедрение нанотехнологических разработок в модернизацию парка высокоточных и прецизионных станков.

3. Создание с использованием нанотехнологий методов измерений и позиционирования, которые обеспечат адаптивное управление режущим инструментом на основе оптических измерений обрабатываемой поверхности детали и обрабатывающей поверхности инструмента непосредственно в ходе технологического процесса.

4. Значительное увеличение ресурса работы и улучшение совокупности технических показателей (расхода топлива, снижения шума и вредных выбросов) автотранспорта за счет применения наноматериалов, более точной обработки и восстановления поверхностей.

5. В электронном и электротехническом машиностроении – расширение возможностей радиолокационных систем на основе наноструктур и волоконно-оптических линий связи с повышенной пропускной способностью с использованием фотоприемников и инжекционных лазеров на структурах с квантовыми точками; совершенствование тепловизионных обзорно-прицельных систем на основе использования матричных фотоприемных устройств, изготовленных на базе нанотехнологий и отличающихся высоким темпера-

турным разрешением; создание мощных экономичных инжекционных лазеров на основе наноструктур для накачки твердотельных лазеров, используемых в фемтосекундных системах.

6. В энергетическом машиностроении – совершенствование технологии создания топливных и конструкционных элементов, повышение эффективности существующего оборудования и развития альтернативной энергетики.

Например, внедрение нанотехнологий в автомобильную промышленность позволит сделать автомобили:

1) доступными (в автомобилях будущего основной составляющей цены будет являться «бренд»);

2) комфортными (за счет более совершенной работы механических частей, улучшенной шумо- и виброизоляции на основе наноструктурированных материалов, эргономичного салона);

3) эффективными (при повышении средней скорости движения автомобилей, повышении КПД использования энергии, необходимой для перевозки людей и грузов);

4) интеллектуальными (за счет широкого внедрения информационных систем во все узлы и компоненты автомобилей, принятие автомобилем все больших функций водителя на себя, применения разнообразных МЭМС- и НЭМС-систем, применения водоотталкивающих, самоочищающихся, противоизносных и антифрикционных покрытий);

5) безопасными для человека и окружающей среды (на основе новых, экологически чистых силовых установок, в том числе на топливных элементах, качественно нового уровня пассивной и активной безопасности для обитателей салона и пешеходов, широкого использования в конструкции биodeградируемых материалов, возможность 100 % утилизации устаревших автомобилей).

8.7. Нанотехнологии в энергетике

Энергетика представляет собой наиболее крупный и основной сектор мировой экономической системы. Производство экологически чистой, дешевой, доступной энергии является одной из основных проблем человечества. Объективная реальность такова, что потребности в энергии народного хозяйства, в т.ч. промышленности, постоянно возрастают, в то время как запасы природных ресурсов неограниченны, исчерпаемы, добыча их усложняется, использование все более загрязняет окружающую среду.

В связи с этим возникла проблема поиска и технологического освоения новых нетрадиционных источников энергии.

Многие из задач, существующих сегодня в области энергетики, могут быть решены с помощью нанотехнологий. Это связано, прежде всего, с синтезом новых материалов для создания устройств, предназначенных для транспортировки и хранения, в том числе локального, энергии; с разработкой новых источников энергии, топливных элементов; с созданием «умных» глобальных энергосетей, которые должны перейти от транспортировки традиционного массивного топлива (угля, нефти, газа) к передаче невесомой энергии (электрического тока по проводам) и т.д.

Некоторые из возможных применений нанотехнологий в данной области уже исследуются и реализуются, другим принадлежит будущее.

Некоторые из проектов и уже вполне реальных применений рассматриваются далее.

♦ На основе нанотехнологий проводится поиск новых альтернативных источников энергии и отказ от сжигания ископаемого топлива, загрязняющего атмосферу. Данные разработки приведут к решению ряда экологических проблем и проблем ресурсосбережения.

♦ На базе нанотехнологий предполагается существенное повышение эффективности, увеличение КПД и снижение стоимости устройств преобразования солнечной энергии (солнечных батарей) и более эффективное их использование в жилищном и промышленном строительстве, в бытовых приборах. Например, японская электротехническая компания *Sharp* разработала солнечную батарею толщиной в бумажный лист (1...3 мкм), промышленное производство которой начинается в ближайшее время. Слоями солнечной батареи планируется покрывать мобильные телефоны, автомобили и даже специальную одежду. Пленка площадью в визитную карточку весит всего 1 г и обладает мощностью 2,6 Вт. Этого уже достаточно, чтобы обеспечить электропитанием, например, велосипедный фонарь.

♦ Пористые материалы с точно определенным размером пор и высокой удельной поверхностью могут быть применены в устройствах накопления энергии. В будущем эти материалы могут быть использованы в качестве высокоэффективных и экологически безопасных газопоглощающих элементов для аккумуляции водорода, метана и транспортировки энергоносителей на предприятия разных отраслей промышленности.

Аналогичные устройства можно также создать для поглощения H_2S , H_2O , CO , CO_2 из природного газа непосредственно на выходе буровой скважины, что значительно облегчает транспортировку газа к потребителям.

♦ *Задача создания новых топливных элементов также может быть решена с помощью нанотехнологий.* Например, уникальные свойства углеродных нанотрубок позволяют использовать их в конструкции топливных элементов – как эффективных носителей катализаторов.

♦ *В нефтепереработке и атомной энергетике наноматериалы и наносистемы уже нашли промышленное применение.* Например, *ультрадисперсные наноматериалы применяют при изготовлении тепловыделяющих элементов ядерных реакторов, систем управления, безопасности.* Наночислительные используются в производстве и переработке ядерного топлива. Компьютерное моделирование поведения систем в наномасштабе планируется применить для обеспечения безопасности ядерных объектов.

8.8. Применение нанотехнологий в строительстве

Одна из отраслей промышленности, где нанотехнологии развиваются достаточно интенсивно, – это строительство. Возросшие требования к проектированию зданий и сооружений, их конструктивному и объемно-планировочному решению, к виброустойчивости и виброизоляции, акустическим и температурно-влажностным режимам предъявляют особые требования к применяемым материалам и технологиям в этой отрасли.

Анализ современных тенденций внедрения новых строительных технологий и материалов в экономически развитых странах свидетельствует о том, что основой динамичного внедрения в практику в ближайшие 10...20 лет станут материалы и технологии, основанные на достижениях в области нанотехнологий.

Основные разработки в этой области направлены на создание новых, прочных, легких и дешевых строительных материалов, которые позволят создавать высотные здания и сооружения, обладающие сейсмо- и виброустойчивостью, защищающих от неблагоприятной экологической обстановки; новых технологий, которые принесут в архитектуру ранее недоступные формы; позволят создать «умные», ресурсоэкономные, обеспечивающие благоприятные условия для проживания и жизнедеятельности.

Определенные успехи в этой области уже достигнуты.

Некоторые примеры приведены ниже.

♦ Одним из важнейших направлений применения нанотехнологий в строительстве является *создание прочных и легких конструкций, арматурных изделий из материалов с наноструктурой*. Разрабатываются новые виды конструкционных сталей с наноразмерной структурой, композиционные материалы с нанодисперсным упрочнителем и т.д. Достаточно перспективным наполнителем материалов строительных конструкций являются углеродные наноматериалы, в частности высокопрочные и легкие углеродные нанотрубки.

♦ Особую роль в строительстве играют бетон и строительные растворы. Специальные *модифицирующие добавки, так называемые наноинициаторы*, значительно улучшают механические свойства этих материалов, позволяют создавать бетоны и строительные растворы различного функционального назначения с широким спектром заданных свойств. Индустрия модификаторов сегодня является высокоинтеллектуальной отраслью строительного производства, своего рода *high-tech* строительства. В качестве наномодификаторов эффективно применение углеродных наноматериалов – фуллеренов, нанотрубок. Так, предел прочности модифицированного нанобетона в 1,5 раза выше прочности обычного, морозостойкость выше на 50 %, а вероятность появления трещин в три раза ниже. При этом вес бетонных конструкций, изготовленных с применением наноматериалов, снижается в шесть раз. Применение подобного бетона удешевляет конечную стоимость конструкций в 2...3 раза.

Подобный материал обладает восстанавливающими свойствами. При нанесении на железобетонную конструкцию нанобетон заполняет все микропоры и микротрещины и полимеризуется, восстанавливая ее прочность. При коррозии арматуры новое вещество вступает в реакцию с коррозионным слоем, замещает его и восстанавливает адгезию бетона с арматурой.

♦ Применение наноматериалов, в частности даже обыкновенной сажки, в количестве всего 0,001...0,1% способствует значительному повышению эксплуатационных свойств *пенобетона* – снижению усадки, повышению однородности поверхности, более полному заполнению пустот. Также обеспечивается повышение прочности и трещиностойкости пенобетона и других бетонных изделий.

Новый бетон уже начали применять в строительстве. Например, в России он используется в строительстве моста через Волгу в г. Кимры; в Германии существует практика применения подобного материала для строительства тоннелей; в Дании – для создания тротуарной самоуплотняющейся тротуарной плитки.

♦ Другим примером является *керамический наноцемент*, или фосфатная керамика – порошкообразная смесь фосфата и оксида металла, при соединении с водой образующая пастообразный цементный раствор. Такой материал обладает высокой прочностью и огнестойкостью, устойчивым сопротивлением химическому разложению и замерзанию. В отличие от традиционного бетона, он отвердевает даже под водой. По своим свойствам фосфатная керамика превосходит привычный цемент.

♦ Нанотехнологии «причастны» и к созданию новой технологии производства еще одного важнейшего строительного материала – кирпича. В частности, *разработана технология производства кирпича из исходных песка, цемента и других материалов, измельченных до наноуровня*. Полученный материал является высокопрочным, морозоустойчивым, пригодным для строительства высотных зданий (до 100 этажей) и, что весьма существенно, имеет невысокую себестоимость.

♦ Широкое применение достижения нанотехнологий находят в *стеклах*. Например, поливинилбутиратная пленка с наночастицами из гексаборида лантана LaB_6 , помещенная между двумя слоями обычного оконного стекла, служит фильтром для инфракрасного излучения. Подобные термохромные технологии могут широко использоваться для контроля температуры в помещении, обеспечивая одновременно необходимое освещение. Нанодиоксид титана используется в стеклах для их самоочищения и запотевания. Создание сэндвичей из стекла с нанодиоксидом кремния повышает их огнестойкость. Электрохромные слои из нанокислов вольфрама на поверхности стекла могут взять под контроль общий расход электроэнергии в помещении, тем более, что застекление составляет весьма существенную его долю.

♦ В технологиях строительства возможно *использование свойств наночастиц серебра, стабильных в растворах и в адсорбированном состоянии*. Наночастицы серебра обладают широким спектром антимикробного (биоцидного) действия, что позволяет создавать широкую номенклатуру продукции с высокой бактерицидной активностью. Они могут использоваться для модифицирования традиционных и создания новых материалов при незначительном изменении технологического процесса производства.

Антимикробное действие лакокрасочных покрытий с наночастицами серебра подтверждено при натурных испытаниях. Организовано мелкосерийное производство растворов наночастиц серебра в лабораторных условиях, налажен выпуск биоцидных лакокрасочных материалов, например, на основе пентафталевых эмалей и вододисперсионных красок.

♦ Многофункциональная *фасадная силикатная краска*, разработанная в Германии, благодаря особому составу и наноструктуре обладает уникальными характеристиками. Материал с наноструктурой обеспечивает высокую адгезию покрытия не только к минеральным типам подложек, но и к органическим основаниям. Благодаря сверхмалым размерам частиц достигается также высокая прочность и стойкость покрытия к внешним воздействиям, в том числе к мокрому истиранию. Комбинация пигментов-наполнителей в сочетании с наноструктурной поверхностью определяет фотокаталитическое действие краски – органические частицы грязи на окрашенной поверхности разлагаются благодаря воздействию света.

Сочетание наноструктуры и светостойких пигментов обеспечивает как высокую насыщенность цвета, так и устойчивость покрытия к ультрафиолетовому излучению в целом, что позволяет фасаду зданий и сооружений долгое время сохранять первозданный внешний вид.

Созданы также фотокаталитические цементы, содержащие фотокатализаторы, обеспечивающие «поглощение» органики, используемые при строительстве культовых и социальных объектов (подобный опыт есть в Италии).

♦ В настоящее время в строительной индустрии находят достаточно широкое применение технологии, основанные на практической реализации «*эффекта лотоса*», см. п. 1.2, рис. 8.16, в частности, технологии отделочных и защитных самоочищающихся покрытий для керамической плитки, фасадных красок.

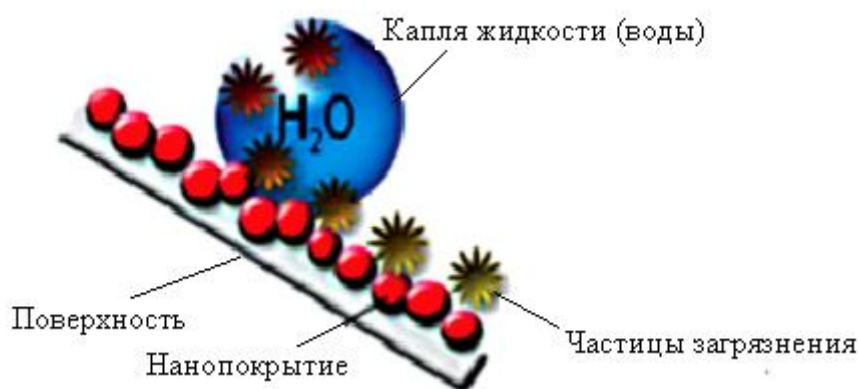


Рисунок 8.16 – Схема реализации эффекта лотоса

♦ Фундаментальные исследования в области нанотехнологий могут найти применение в разработке *принципиально новых строительных технологий*. Так, основания зданий с саморегулирующейся системой компенсации усадки грунта, несущие конструкции, осуществляющие мониторинг собственного напряженно-деформированного состояния, ограждающие конструк-

ции и кровля, аккумулирующие энергию Солнца, покрытия, реагирующие на психофизическое состояние людей, фотокаталитические покрытия, – все эти инновационные решения, основанные на нанотехнологическом подходе, должны стать основой современного «умного дома» нового поколения.

♦ Без применения нанотехнологий невозможна и реализация другого строительного проекта – *энергонезависимого дома (экодома)*, особенностью которого является малое энергопотребление и практически полная энергоне-зависимость, что обеспечивается использованием широкого спектра воз-можностей сохранения тепла и самопроизводство энергии.

8.9. Применение нанотехнологий в сельском хозяйстве

Направления использования нанотехнологий для сельского хозяйства связаны с воспроизводством сельскохозяйственных видов, переработкой ко-нечной продукции и улучшением ее качества.

Уже сегодня в той или иной мере наноматериалы и нанотехнологии находят применение практически во всех областях сельского хозяйства: растениеводстве, животноводстве, птицеводстве, рыбоводстве, ветери-нарии, перерабатывающей промышленности, производстве сельхозтехники и т. д.

♦ Важнейшим направлением использования нанотехнологий и наноматериалов в сельском хозяйстве является, прежде всего, *биотехноло-гия*, см. п. 8.5. Это генная инженерия, производство и переработка продук-ции агропромышленного комплекса. Нанобиотехнологии существенно уп-рощают и ускоряют решение традиционных проблем генетики сельскохо-зяйственных видов, например, таких, как контроль происхождения, выявле-ние носителей неблагоприятных мутаций или инфекций, связанных с хозяй-ственно ценными признаками, включая устойчивость к неблагоприятным факторам окружающей среды.

Нанотехнологии сделают возможным лечение растений на генном уровне, позволят создать высокоурожайные сорта, устойчивые к неблаго-приятным экологическим условиям.

♦ Существенной проблемой в сельском хозяйстве является *повышение урожайности культур*, что связано с постоянным ростом численности миро-вого населения и увеличением потребления продуктов питания.

Предполагается, что применение нанотехнологии позволит изменить технику возделывания земель за счет использования наносенсоров, нанопе-стицидов и системы децентрализованной очистки воды.

В растениеводстве применение для обработки семян нанопорошков, совмещенных с антибактериальными компонентами, обеспечивает повышение устойчивости к неблагоприятным погодным условиям и приводит к повышению урожайности многих продовольственных культур, например, картофеля, зерновых, овощных и плодово-ягодных.

♦ Нанотехнологии в сельском хозяйстве могут успешно применяться для *оптической расшифровки белково-липидно-витаминно-хлорофильного комплекса в растениеводстве*, определения сохранности и всхожести.

♦ В животноводстве *нанодобавки находят широкое применение для улучшения качества кормов*, что обеспечивает повышение продуктивности животных, а также способствует повышению их сопротивляемости инфекционным заболеваниям и стрессам. Наноразмер частиц кормовых добавок позволяет не только значительно снизить их расход, но и обеспечить более полное и эффективное усвоение животными.

♦ Важным направлением применения нанотехнологий в сельском хозяйстве является также создание неотторгаемых организмом *искусственных тканей и сенсоров* (молекулярно-клеточная организация) в животноводстве.

♦ На наноуровне возможно также решение проблемы снижения вредного воздействия автотракторного парка, *выбросов сельскохозяйственной техники на природную среду*.

♦ Нанотехнологии уже применяются для разработки новых *упаковочных материалов* для хранения и транспортировки сельскохозяйственной продукции.

8.10. Нанотехнологии в системах безопасности и в военной области

Во многих сферах деятельности для защиты от несанкционированного доступа информации людей, помещений, оборудования применяют разнообразные системы безопасности. Современные достижения в области наноматериалов и нанотехнологий открывают новые возможности для повышения тактико-технических характеристик подобных систем, антитеррористических средств и являются по своей сути инновационными, поскольку направлены на создание новой продукции, востребованной рынком. *Наиболее перспективными являются следующие направления:*

♦ *новые средства и методы защиты документов от подделки*, например, на основе бумаги с добавлением наночастиц, микропечати, тонких электронных схем, компактных устройств считывания данных;

♦ системы контроля доступа в помещения на основе наносенсоров – считывателей отпечатков пальцев, теплового рисунка или геометрической формы частей тела в динамике (например, руки);

♦ многофункциональные сенсоры (например, «электронный нос») для обнаружения и идентификации сверхмалых количеств взрывчатых, ядовитых, наркотических веществ;

♦ массивы сенсоров (типа «умная пыль») для охраны границ и периметра объектов;

♦ портативные высокочувствительные металлоискатели, детекторы движения на основе наносенсоров;

♦ замковые устройства для режимных помещений с электронными ключами – нанометками и т.д.

Достаточно большая часть инвестиций в области нанотехнологий осуществляется в интересах создания новых военных технологий.

Кстати, на одной из первых нанотехнологических конференций, проводимых с 1989 года, по инициативе Э. Дрекслера, одного из первых популяризаторов идей нанотехнологий, было принято обращение к ученым и правительствам всего мира не производить наноразработки в военных целях. Однако необходимость получения средств на научные исследования привела к развитию нанопрограмм для средств вооружения, а также изделий двойного назначения, главным образом в США. Некоторые такие разработки уже находятся на вооружении армии этой страны и других стран НАТО, Израиля и сил самообороны Японии.

Если говорить о современном применении нанотехнологий в военных целях, то оно фактически было запущено при начале работы по созданию атомного оружия. Когда ученые смогли перешагнуть порог наноизмерений и устремились вглубь атомов, им открылись великие непознанные свойства материи, приведшие в конце концов к созданию не только ядерного оружия, но и атомной энергетики.

В настоящее время военные исследования в области нанотехнологии ведутся по следующим основным направлениям: новые виды материалов для военной техники, оружия и обмундирования; обеспечение и противодействие невидимости объектов; системы связи, а также устройства обнаружения химических и биологических загрязнений.

Рассмотрим некоторые из наиболее значимых и перспективных для практического применения проектов.

♦ Пожалуй, самым первым фактом применения нанотехнологии в военных целях следует считать факт, открытый учеными Дрезденского технического университета (Германия) при исследовании образца дамасской стали, издавна известной своей высочайшей прочностью, см. п. 1.2. При детальном изучении поверхности с использованием сканирующего туннельного микроскопа оказалось, что высокие прочность и твердость данной стали связаны с наличием в ее структуре многослойных углеродных нанотрубок, заполненных внутри цементитом – карбидом железа (Fe_3C), обладающим высокой твердостью. Расстояние между слоями в исследуемых нанотрубках оказалось близким к типичному для таких систем $\sim 0,34$ нм.

Достойна восхищения изобретательность кузнецов, которые, не имея представления ни о структуре, ни о способах получения нанотрубок, сумели эмпирическим путем создать конструкционный материал, отличающийся исключительными механическими характеристиками, а из него выковать непревзойденное по прочности холодное оружие.

Современные аналоги данной стали, созданные на основе нанотехнологий, применяются сегодня для изготовления различных видов оружия.

♦ Одним из важнейших направлений является создание различного рода *защитных средств* на основе разработки новых материалов с наноструктурой.

Например, израильская компания *ApNano Materials* предложила новый конструкционный материал с необычайно высокой ударной прочностью на основе дисульфида вольфрама. Подобный материал, имеющий фуллереноподобную структуру, выдерживает удар с воздействием до 250 т/см^2 , а также статическую нагрузку 350 т/см^2 , что соответствует нагрузке, развиваемой четырьмя дизельными локомотивами на область размером с человеческий ноготь.

Компания готова перейти к производству данного материала (он назван *ApNano*) в количестве, достаточном для нужд всей израильской армии. Такой материал может понадобиться для изготовления шлемов и бронежилетов, а также обшивки военного транспорта. В настоящее время исследуются аналогичные образцы на основе дисульфида титана, которые, как ожидается, могут быть еще более прочными, чем на основе вольфрама при массе, меньшей в четыре раза.

♦ В армейской научно-исследовательской лаборатории США (*U. S. Army Research Laboratory*) на основе *самосгущающейся жидкости* (*shear thickening fluid, STF*) создали новую нательную броню для солдат. *STF*

имеет достаточно сложный состав, однако сам принцип работы достаточно прост. В жидкости, которую разработчики называют «полиэтиленгликоль», расположена взвесь наноразмерных частиц, например, кремния, которые образуют с полиэтиленгликолем суспензию, обладающую рядом уникальных физических свойств, в частности, способность сгущаться при механическом воздействии. Когда материал погружают в *STF*, кремниевые наночастицы поглощаются волокнами ткани. В обычном режиме ткань сохраняет гибкость, но когда материал подвергается ударной нагрузке (попадание пули), частицы нанокремния автоматически создают дополнительное сопротивление.

♦ Высокопрочный материал, получивший название «жидкая броня», для защитных целей разработан российскими учеными.

Создание «жидкой» брони заключается в обработке обычной баллистической ткани гелиевой композицией на основе фтора с наночастицами оксида корунда. Обработанная ткань внешне не отличается от аналога, но при ударном воздействии на нее пули или осколка находящийся внутри гель мгновенно затвердевает, препятствуя разрушению ткани и снижая поражающее воздействие.

В настоящее время в России и за рубежом ведутся исследования с целью обеспечения эффективности «жидкой» брони для защиты военнослужащих от современного стрелкового оружия и осколков взрывных устройств.

♦ Достаточно интенсивно развивается различными военными ведомствами *направление обеспечения невидимости* (оптической маскировки) различных военных объектов, в том числе от радарных и поисковых устройств.

Например, уже сейчас в ряде армий, прежде всего США, применяются специальные покрытия типа «Антилуч» для военных самолетов, кораблей и бронетехники, способные полностью нейтрализовать импульсы боевых лазеров.

♦ Первые разработки в области наноскопических датчиков уже успешно применяются в военных целях. Новые поколения сенсорных массивов и аналитического программного обеспечения создадут новые возможности для внедрения в чужие базы данных и перехвата нужной информации. Например, разработанные в США микроскопические датчики *Smart Dust* («умная пыль»), похожие на пушинки миллиметровых размеров, показали высокую эффективность. Их новизна заключается в том, что сигналы большого количества разнородных элементарных датчиков принимаются и анализируются централизованно, предоставляя необходимую информацию.

Сенсоры типа «умная пыль» получают в результате интегрированной технологии, включающей электрохимические процессы, механическую обра-

ботку, химическую модификацию кремниевой пластинки, на которой формируется массив самоорганизующихся наносенсоров, программируемых на обнаружение присутствия тысяч химических веществ одновременно.

Длины волн света, отраженного от поверхностей пылинок после реакции на химический или биологический агент, или их цвет служат своего рода штрих-кодом.

Особенно актуально создание различного рода подобных детекторов, направленных на борьбу с международным терроризмом; их можно использовать для охраны аэропортов, многоэтажных зданий, правительственных учреждений.

♦ Перспективным также является направление, связанное с разработкой *электронных систем навигации и дистанционного управления военной техникой*, в том числе беспилотными самолетами; практика применения подобных систем уже существует.

8.11. Нанотехнологии и экология

Рост технического прогресса неизбежно связан с загрязнением окружающей среды, поэтому вопросы экологии становятся все более актуальными в современном мире.

Есть надежда, что многие экологические проблемы, задачи создания общества «гармонии с природой» могут быть решены с помощью нанотехнологий.

Основными направлениями развития в этом плане являются следующие:

- контроль экологической ситуации с помощью различных multifunctional сенсоров, обеспечивающих регистрацию изменения климатических и экологических параметров;
- очистка воды от вредных и опасных веществ;
- использование экологически чистых, возобновляемых источников энергии;
- борьба с парниковым эффектом;
- сохранение озонового слоя;
- разработка экологически чистых материалов;
- борьба с загрязнением среды диоксином;
- борьба с так называемыми «кислотными» дождями и т.д.

Далее рассмотрим некоторые достижения в данной области, которые могут быть реализованы с применением нанотехнологий.

♦ Огромное значение имеет применение нанотехнологии *для очистки и дезинфекции воды*. Внедрение мембранных систем очистки, а также специ-

альных биоцидных покрытий и материалов на основе наночастиц серебра способствует упрощению и повышению качества питьевой воды.

Исследователи из центра CBEN Университета Райс (США) создали реактивную мембрану из ферроксана (*ferroxane*), то есть керамики на основе оксида железа. Благодаря уникальным химическим свойствам железа эти реактивные мембраны позволяют очищать воду, удаляя из нее загрязняющие вещества и органические отходы. Кроме того, ферроксановые материалы способны разлагать органические загрязнения.

♦ Уникальные исследования, проведенные в Университете Лехай (США), продемонстрировали потенциал наномасштабного железного порошка, способного *очищать почву и грунтовые воды*, загрязненные промышленными веществами, в том числе отходами шахт и горных выработок. Железо обладает способностью легко окисляться. Если это окисление происходит в присутствии таких опасных загрязняющих веществ, как трихлорэтилен, тетрахлорид углерода, диоксины или полихлорированные дифенилы (ПХД), то их сложные молекулы распадаются на более простые и менее токсичные углеродные компоненты.

Аналогичное явление наблюдается, когда окисление железа происходит в присутствии таких опасных тяжелых металлов, как свинец, никель, ртуть и даже уран, рис. 8.17. В результате эти металлы образуют нерастворимые формы, которые оседают в почве и не переносятся по пищевой цепочке (следовательно, их вредное влияние на окружающую среду уменьшается).

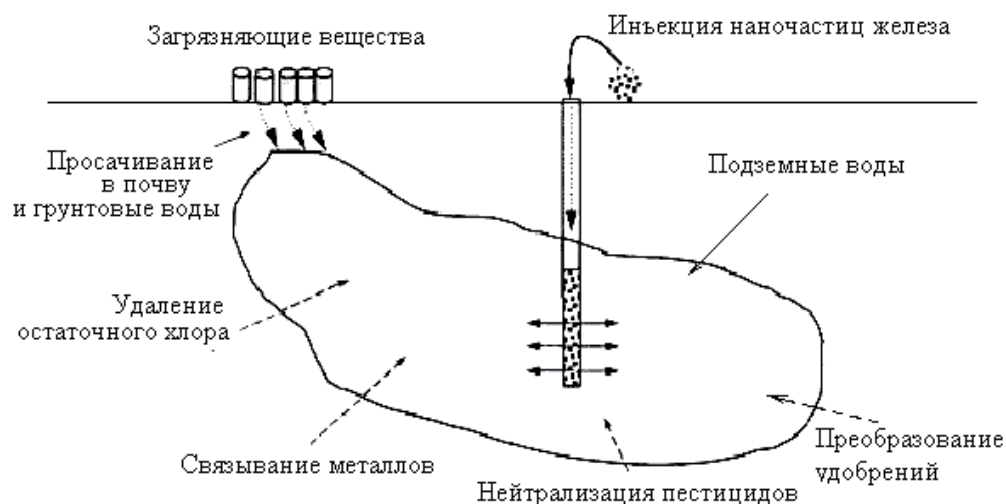


Рисунок 8.17 – Схема очистки почвы наночастицами железа

♦ Наночастицы в растворах или вместе с мембранами могут оказать заметное влияние не только на перемещение загрязняющих веществ, но и на химическую деградацию. В настоящее время ученые интенсивно исследуют *роль нанокатализаторов в деле защиты окружающей среды*, поскольку каталитические реакции могут заметно удешевить методы очистки воды.

Например, огромное значение имеет очистка грунтовых вод от пестицидов. Однако часто для каждого типа загрязняющего вещества требуется отдельный катализатор и определенная стратегия очистки. Специализированные наноматериалы могут ускорить очистку сделать ее более эффективной.

♦ Не менее актуальна проблема *обеспечения человечества достаточным количеством питьевой воды*. Запасы пресной воды, пригодной для использования, составляют всего 3%, из которых только 1% потребляется населением Земли. Принимая во внимание текущие объемы потребления воды, рост населения и развитие промышленности, можно считать, что к 2050 году две трети населения Земли будут испытывать недостаток в пригодной для употребления пресной воде. Следует ожидать, что нанотехнологии позволят найти решение этой проблемы за счет использования недорогой децентрализованной системы очистки и опреснения воды, систем отделения загрязняющих веществ на молекулярном уровне и систем фильтрации нового поколения.

♦ Одной из важнейших экологических проблем выступает длительный рост средней температуры атмосферы нашей планеты, главной причиной которого является возрастающее количество сжигаемого топлива (каменного угля, нефти), промышленными установками, автомобилями и т.д. Именно продукты горения (двуокись углерода, метан и т.п.) и их взаимодействие с солнечным излучением являются основными факторами роста температуры атмосферы (*парниковый эффект*).

Задачей экологии является снижение уровня потребления ископаемого топлива, что должно уменьшить и объем выбрасываемой в атмосферу окиси углерода и других продуктов горения. В связи с этим поиск альтернативных источников энергии и разработка эффективных методов сохранения и передачи энергии (например, создание солнечных батарей и топливных элементов нового типа) стали важной научно-технической задачей.

Применение углеродных нанотрубок может привести к значительному повышению коэффициента полезного действия существующих преобразователей солнечной энергии. Кроме того, углеродные нанотрубки могут весьма эффективно адсорбировать большие количества водорода, что сразу активи-

зировало разнообразные исследования, относящиеся к разработке топливных элементов, батарей и т.п.

♦ Другой важной экологической проблемой является *сохранение озонового слоя атмосферы*, который расположен примерно на высоте 20 километров и играет исключительно важную роль в защите поверхности планеты от ультрафиолетового излучения Солнца.

Известно, что в последние годы озоновый слой разрушается под воздействием многих химических реагентов, используемых в быту и промышленности, что приводит к повышению риска онкологических заболеваний (уменьшение озонового слоя на 10 % повышает число онкологических заболеваний на 20 %).

Основную роль в процессах разрушения озонового слоя играют фреоны, которые являются не «природными», а искусственными продуктами и производятся химической промышленностью для различных целей (аэрозоли, хладагенты, установки кондиционирования воздуха и т.д.).

Наилучшим решением проблемы стало бы, конечно, полное запрещение использования фреонов, однако это является нереальным, и в наше время интенсивно ведется поиск веществ, которые могли бы заменить фреоны в различных применениях. Нанотехнологии могут дать достаточно эффективные методы решения этой задачи.

♦ Особую популярность приобретают так называемые «зеленые» *нанотехнологии*, которые способны изменить производственные процессы и сделать их экологически чистыми. Эта идея предполагает резкое сокращение отходов производства и повышение его эффективности. «Зеленые» нанотехнологии – это технологии, в которых используются безопасные для окружающей среды химические и технологические процессы, что позволит также сократить расходы энергии и материалов.

Наряду с позитивными эффектами применения нанотехнологий для охраны окружающей среды следует отметить также определенный риск и опасность применения наноматериалов и нанотехнологий (в связи с отсутствием надежных длительных испытаний) для здоровья человека и состояния окружающей среды. Поэтому любые исследования и применения конкретных нанотехнологических продуктов должны сопровождаться тщательными разработками методик описания, оценки их характеристик, изучением их потенциальной опасности.

8.12. Выводы

1. Особая роль и практическая значимость нанотехнологий состоит в потенциальной возможности выработки новых концептуальных изменений в практически всех областях человеческой деятельности – в промышленности, сферах здравоохранения и медицины, в области информационных технологий, в охране окружающей среды и национальной безопасности, в образовании и т.д.

2. Одной из наиболее важных областей применения нанотехнологий и наноматериалов является создание принципиально нового класса конструкционных материалов – с предельно высокой прочностью, существенно превышающей прочность традиционных конструкционных материалов, сочетающих высокую прочность и пластичность, обладающих высокой удельной прочностью, способных изменять свою структуру и свойства в зависимости от внешних воздействий.

3. Высокие значения механических свойств, износостойкости, термостойкости наноматериалов обеспечивают возможность создания на их основе новых классов инструментальных материалов – свободных абразивов на базе нанопорошков, в том числе алмазных; алмазно-абразивного инструмента с введением нанотрубок в состав связки; высокотвердых материалов на основе фуллеренов и нанотрубок для производства прецизионных инструментов для различных методов испытания материалов; наноструктурных износостойких покрытий для режущего и штампового инструмента и т.д.

4. Наноструктурная керамика, полученная компактированием нанопорошков веществ различной физико-химической природы, по сравнению с традиционной, обладает существенными преимуществами, прежде всего, повышенной пластичностью, технологичностью и может быть применена как перспективный конструкционный материал в авиастроении, машиностроении, медицине, бытовой технике и т.д., а также как инструментальный материал с высоким уровнем механических и эксплуатационных свойств.

5. Нанопористые материалы с программируемым характером распределения и размером нанопор составляют отдельный, весьма важный класс наноструктурированных материалов и могут иметь широкое применение в качестве фильтров, сепараторов и контейнеров для хранения газообразных продуктов, топлива, лекарственных препаратов; молекулярных сит для изотопного разделения элементов; в пищевой и фармацевтической промышленности и т.д.

6. Магнитные свойства наноструктур обладают большим разнообразием и значительно отличаются от традиционных материалов, что обещает создание целого ряда магнитных материалов с принципиально новыми свойствами для применения в электротехнике и электронике, в технике магнитной записи и отображения информации, принципиально новых подходах формирования структуры жестких дисков, в машиностроении, самолетостроении и космической технике, в металлургии и энергетике, в медицине и т.д.

7. Благодаря нанотехнологиям возможен прогресс в области создания «интеллектуальных» материалов. В нанотехнологии «интеллект» материала, т.е. встроенная возможность реагировать на определенные внешние воздействия и изменять в зависимости от этого свои свойства, проектируется на атомном и молекулярном уровне.

8. В области микроэлектроники, развитие которой напрямую связано с уменьшением размера функциональных элементов, применение нанотехнологий позволяет улучшить в тысячи и миллионы раз быстродействие, объем памяти и функциональность электронных устройств и в такой же степени снизить их размеры, массу, энергоемкость, тепловыделение. Кроме того, нанотехнологии обеспечивают создание широкого спектра электронных приборов, производство которых иными средствами невозможно.

9. Проблемы миниатюризации, повышения эффективности фотонных устройств, в том числе волоконно-оптических систем связи, которые являются важнейшим элементом коммуникационных и информационных технологий в различных отраслях, могут быть в значительной степени решены благодаря использованию наноэффектов и наноматериалов.

10. Одной из основных тенденций развития электромеханических систем является дальнейшая миниатюризация, уменьшение энергопотребления и увеличение числа функций, что во многом связано с возможностью использования элементов на основе нанотехнологии (МЭМС и НЭМС).

Основные приборные применения подобных устройств – наноманипуляторы и нанороботы; диагностические нанолаборатории; метрологическое обеспечение; нанокomпьютеры.

11. Приоритетными областями применения нанотехнологий, где уже достигнуты значительные успехи, являются биотехнология и медицина. Основными направлениями применения нанотехнологий в медицине являются следующие: разработка нанодиагностических экспрессных лабораторий, адресная доставка лекарств, создание нанороботов для диагностики и лечения

на клеточном уровне, а также средств мониторинга организма, новых лекарственных препаратов клеточного уровня, наноимплантатов и т.д.

12. Прогресс в машиностроении, обусловленный применением нанотехнологий, может быть связан с повышением прецизионности механической обработки и, соответственно, точности и качества получаемых деталей, повышением эксплуатационных характеристик машин. Это обусловлено применением новых классов инструментальных и конструкционных материалов, разработкой прецизионного станочного оборудования, адаптивного управления режущим инструментом непосредственно в ходе технологического процесса, расширением возможностей радиолокационных систем управления на основе наноструктур и волоконно-оптических линий связи и т.д.

13. Наиболее значимые перспективы применения нанотехнологий в энергетике: синтез новых материалов для создания устройств, предназначенных для транспортировки и хранения энергии; разработка новых источников энергии, топливных элементов, в том числе для атомных электростанций; создание «умных» глобальных энергосетей, повышение эффективности преобразователей солнечной энергии и т.д.

14. Основные разработки в строительстве, связанные с нанотехнологиями, направлены на создание новых, прочных, легких и дешевых строительных материалов, которые обеспечат здания и сооружения сейсмо- и виброустойчивостью, защитой от неблагоприятной экологической обстановки. Новые технологии принесут в архитектуру ранее недоступные формы, позволят создать «умные», ресурсоэкономные, экологически безопасные сооружения, обеспечивающие благоприятные условия для проживания и жизнедеятельности.

15. Направления использования нанотехнологий для сельского хозяйства связаны с воспроизводством сельскохозяйственных видов, переработкой конечной продукции и улучшением ее качества.

16. Современные достижения в области наноматериалов и нанотехнологий открывают новые возможности для повышения тактико-технических характеристик систем безопасности, антитеррористических средств.

17. Достаточно обширны возможности применения нанотехнологий в военной сфере – от новых видов вооружения, следящих и разведывательных систем контроля, систем маскировки, средств связи до личного обмундирования и средств защиты.

18. Примеры возможного решения экологических задач с помощью нанотехнологий: контроль экологической обстановки с помощью много-

функциональных сенсоров, очистка вод, использование экологически чистых, возобновляемых источников энергии, борьба с парниковым эффектом, сохранение озонового слоя, разработка экологически чистых материалов и технологий, борьба с загрязнением среды диоксином, борьба с так называемыми «кислотными» дождями и т.д.

8.13. Вопросы для самостоятельного контроля

1. Каковы основные секторы рынка продукции нанотехнологий в ближайшем будущем?
2. Какие свойства наноматериалов обеспечивают возможность их использования в качестве нового класса конструкционных материалов?
3. Что понимают под нанокомпозитами, какие виды упрочнителей в них могут быть применены?
4. Укажите примеры практического применения инструментальных наноматериалов.
5. В каких областях наиболее целесообразно использование наноструктурных покрытий, в том числе многофункциональных?
6. Какие изделия могут быть выполнены из нанокерамики?
7. Что представляют собой нанопористые материалы и каковы перспективы их применения?
8. Назовите наиболее характерные магнитные свойства наноматериалов и возможности их практической реализации.
9. В чем проявляется «интеллектуальность» наноматериалов и где она используется?
10. Какова роль нанотехнологий в прогрессе микроэлектроники?
11. Опишите возможности применения фуллеренов и углеродных нанотрубок в качестве элементов электронных устройств.
12. Какие направления совершенствования фотонных устройств на базе наноматериалов Вам известны?
13. Что понимают под микроэлектромеханическими и наноэлектромеханическими системами? Укажите примеры применения.
14. Назовите основные направления применения нанотехнологий в биотехнологии и медицине.
15. Что представляет собой «лаборатория на чипе»?

16. Перечислите наиболее важные направления, в которых может быть достигнут значительный эффект в машиностроении благодаря применению нанотехнологий.
17. Опишите основные проекты развития энергетики на основе нанотехнологий.
18. Какие направления применения нанотехнологий в строительстве уже реализованы?
19. Укажите перспективы применения наноматериалов и нанотехнологий в сельском хозяйстве.
20. Каковы аспекты использования достижений нанотехнологий в системах безопасности и в военной области?
21. Какие экологические проблемы могут быть решены с помощью нанотехнологий?

9. ПОТЕНЦИАЛ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ НАНОНАУКИ И НАНОТЕХНИКИ

9.1. Синергетический эффект нанотехнологий

Нанотехнологии представляют сегодня широкий набор научных, технологических и производственных направлений, объединенных в единую технологическую культуру, основанную на проведении операций с материей на уровне отдельных атомов и молекул.

Речь идет не просто о новых технологиях, а о технологиях, которые изменят все сегменты промышленности и области человеческой деятельности.

Нанотехнологию можно рассматривать как технологию общего назначения, которая выступает в качестве объединяющего начала в физике, химии, биологии, материаловедении, в области интеллектуальных систем, в высокотехнологичной вычислительной технике, информационных технологиях, электронике и т.д.

Такое «перекрытие» и наложение наук должно привести к синергетическому эффекту, т.е. их взаимодействию, усилению и созданию новых возможностей технологического развития и новым применениям, рис. 9.1.

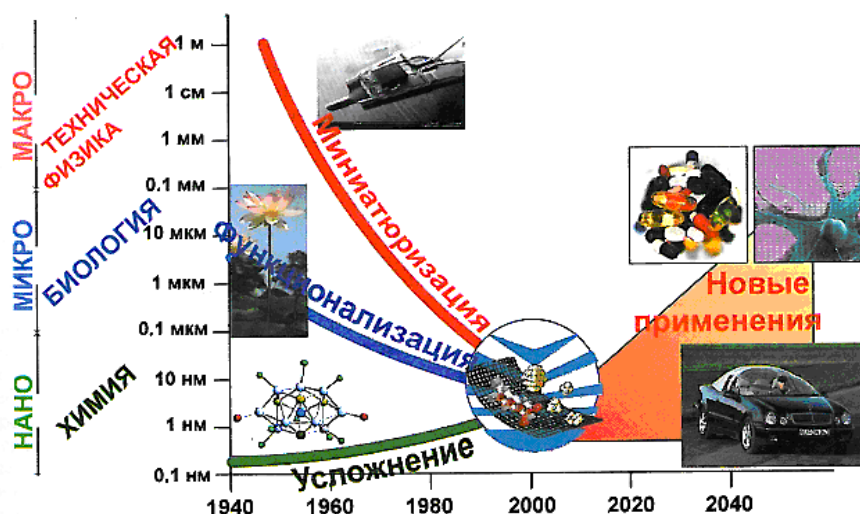


Рисунок 9.1 – Результат слияния наук на базе нанотехнологий

Поэтому в ближайшем будущем человечеству придется, по всей видимости, пережить период бурного, экспоненциального роста новых технологий, связанного со слиянием целого ряда традиционных наук и их взаимным обогащением.

Ведущие эксперты предсказывают грядущую интеграцию (слияние) технологий, в которой нанотехнологии, биотехнологии, информационные технологии и нейроэлектроника создадут принципиально новую эволюцио-

нирующую промышленность будущего, полностью автоматизированную и развивающуюся по своим законам, рис. 9.2.



Рисунок 9.2 - Интеграция технологий

В первую очередь, речь идет о слиянии нанотехнологии, биотехнологии, информационных технологий и наук о познании (получивших общее название когнитивистики).

В результате сформировалась новая концепция НБИК (*NBIC* – *Nano-Bio-Info-Cogno*), направленная в перспективе на формирование единой научно-технической картины мира, в которой разные научные дисциплины будут сливаться, демонстрируя единство свойств и законов окружающей нас природы.

Новая концепция *NBIC* означает не только объединение указанных наук, но и является аббревиатурой, обозначающей еще не познанные взаимодействия этих наук и связанные с ними технологии.

Возможно, именно на основе интеграции технологий будут разработаны новые процессы обработки материалов и создания конструкций, приборов, устройств, объединяющие макро-, микро- и нанотехнологии.

Слияние технологий может оказаться основой новой научно-технической революции, см. п. 8, результатом которой станут не только новые процессы и товары, но и принципиальное улучшение всех условий человеческого существования.

9.2. Потенциал и перспективы развития нанотехнологий

Область нанотехнологий является самым финансируемым и наиболее динамично развивающимся видом научно-исследовательской деятельности в мире. Объемы капиталовложений в развитие нанотехнологий в промышленно развитых странах ежегодно увеличиваются, в ряде стран и регионов

(США, Япония, Германия Россия, Китай, Европейский союз) создаются приоритетные целевые программы.

Примером может быть долгосрочная программа США «Национальная нанотехнологическая инициатива» (*NNI*) по развитию нанотехнологий, в рамках которой реализуется около 5000 научно-исследовательских проектов, а также долгосрочные нанотехнологические программы Японии, Китая, Южной Кореи, Израиля, создание «Российской корпорации нанотехнологий» и т.д. Государственное финансирование *NNI* составляет 1,4 млрд. долларов ежегодно; в 2011 г. – 1,8 млрд. долларов.

Общий объем мирового финансирования исследований в области нанотехнологий в 2009 г. составил 19,5 млрд. долларов.

В настоящее время нанотехнологии переживают свою «юность», переходя от неоформленного «детского» состояния к зрелому и ответственному этапу развития.

Тем не менее, пройдя начальный период развития, нанотехнологии перестали быть предметом просто интересных физических исследований и философских рассуждений, превратившись в мощный механизм создания совершенно новых материалов и производственных процессов. На их основе в настоящее время уже созданы и производятся многочисленные изделия (от новых типов «негрязнеющих» тканей, спортивных снарядов, автомобильных стекол, изменяющих цвет в зависимости от освещения, до микроэлектронных устройств, устройств направленной доставки лекарств в организм и т.д.). Нанотехнологии стали основной тенденцией развития современной промышленности.

Нанотехнологии превратились в товар, новую общую ценность. Происходит коммерциализация нанотехнологий.

Уже сегодня мировая промышленность использует нанотехнологии в процессе производства как минимум 80 групп потребительских товаров и свыше 600 видов сырьевых материалов, комплектующих изделий и промышленного оборудования; в обороте находится более 5 тысяч товаров – продуктов наноиндустрии, включая медицинские, электронные, косметические, спортивные, рис.9.3. Доход от реализации нанопродукции в 2009 г. составил более 250 млрд. долларов.

Быстрый рост вложений в нанотехнологии, публикаций по этой тематике за последние годы обусловлен осознанием фактического прогресса в этой области исследований и разработок, рис. 9.4.



Рисунок 9.3 – Некоторые примеры представленных на рынке нанопродуктов

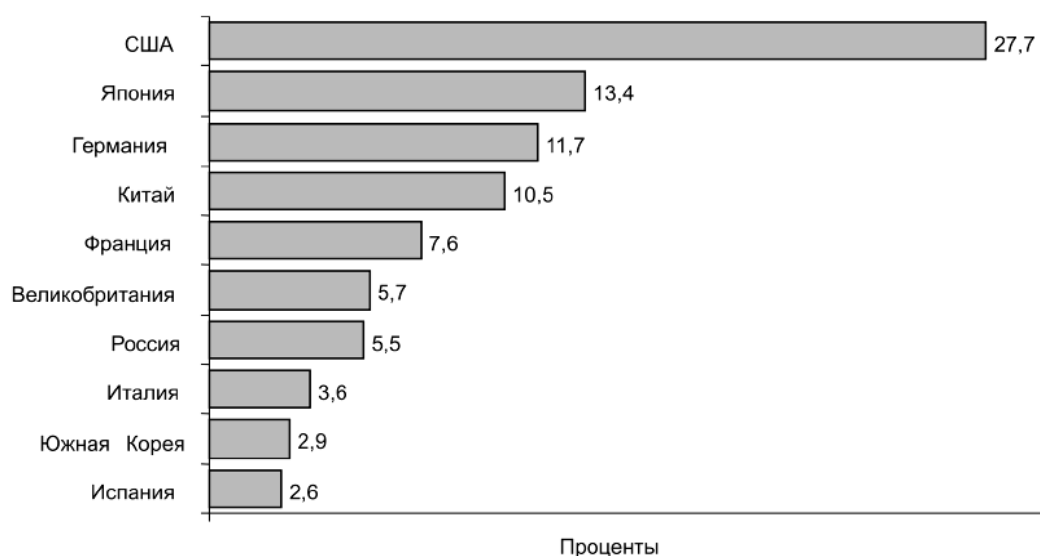


Рисунок 9.4 – Вклад различных стран в массив «нанопубликаций»

По прогнозам американской ассоциации *National Science Foundation*, в ближайшие 10...15 лет мировой рынок наноматериалов и нанотехнологий превысит 1 триллион долларов, около 50 % ВВП будет получено с помощью нанопродукции. Оценка консалтинговой компании в сфере нанотехнологий *CMP Scientifica* обещает еще более значительные цифры рынка нанотехнологий – до 2...3 триллионов долларов, что сопоставимо с рынком энергоносителей.

Перспективные проекты в области развития нанотехнологий можно представить следующим образом.

♦ *Краткосрочная перспектива* (от 10 до 20 лет):

- промышленное производство наноматериалов композиционного и инструментального назначения, биологически совместимых;
- производство одномерных химических и биологических датчиков, портативных медицинских диагностических устройств;
- производство микро- и нанoeлектромеханических устройств (МЭМС-НЭМС).

♦ *Среднесрочная перспектива* (до 30 лет):

- создание новых типов композиционных материалов с новыми функциональными свойствами на основе сочетаний различных нанообъектов;
- появление иерархически структурированных наноматериалов и освоение самосборки в нанотехнологических процессах, в том числе с участием углеродных нанокластеров, биологических структур;
- использование наноизмерительной техники в производственных процессах;
- начало производства двумерных наноэлектронных устройств (устройств памяти, дисплеев, солнечных батарей);
- эффективное использование наноустройств для аккумуляции и преобразования энергии;
- развитие методов и средств адресной доставки лекарств в организме, производство имплантируемых медицинских наноустройств.

♦ *Далекая перспектива* (более 30 лет):

- развитие трехмерной электроники;
- самосборка биологических структур для восстановления частей человеческого организма, создание искусственных органов на молекулярном уровне, разработка искусственных хромосом;
- создание управляемых биологических и биоподобных систем, наноробототехнических систем;
- использование квантовых компьютеров для расчета характеристик молекул и других нанообъектов;
- массовое производство нанотоваров.

К наиболее смелым долгосрочным прогнозам практического применения нанотехнологий, сегодня воспринимаемым как фантастические, могут быть отнесены следующие:

♦ Организация на основе системы «нанокomпьютер – наноманипулятор» сборочных автоматизированных комплексов, способных собирать любые макроскопические объекты по заранее разработанной трехмерной сетке расположения атомов. Это позволит упразднить имеющийся в настоящее время комплекс предприятий, производящих продукцию с помощью «объем-

ной» технологии, достаточно будет спроектировать в компьютеризированной системе любой продукт – и он будет собран и размножен сборочным комплексом.

♦ *Создание дубликатов материи.* Комплекс роботов (дизассемблер) будет разбирать на атомы исходный объект, а другой комплекс (ассемблер) будет создавать копию, идентичную, вплоть до отдельных атомов, оригиналу (реализация идеи Э. Дрекслера).

♦ *Изменение на основе нанотехнологий принципа конструирования изделий,* что позволит создавать машины и механизмы, ранее недоступные человеку из-за отсутствия технологий сборки и конструирования. Механизмы будут состоять, по сути дела, из одной очень сложной детали.

♦ *Объединение нескольких ключевых элементов компьютеров (процессора, памяти, жесткого диска) в одно устройство,* что обеспечит уменьшение энергопотребления и увеличение скорости обработки информации. В перспективе данная технология позволит создать мультимедийные устройства с одной микросхемой, в которой будет заложена вся вычислительная электроника и память.

♦ *Преобразование с помощью механоэлектрических нанопреобразователей любых видов энергии с большим КПД* и создание эффективных устройств для получения электроэнергии из солнечного излучения с КПД ~ 90%.

♦ *Существенное увеличение сырьевых запасов человечества* благодаря глобальному контролю за рециркуляционными системами, за счет перевода промышленности и сельского хозяйства на безотходные нанотехнологические методы. Для постройки большинства объектов нанороботы будут использовать атомы самых распространенных элементов (углерод, водород, кремний, азот, кислород и т.д.).

♦ *Глобальный экологический и климатический контроль* за счет системы взаимодействующих нанороботов, работающих синхронно. Возможно будет осуществление детектирования и фильтрации бактерий и токсинов, очистка источников воды от тяжелых металлов и органических загрязнений и т.д., предупреждение природных катаклизмов.

♦ *Совершенствование нейроинтерфейсов и имплантов,* реализация их биологической совместимости с нервными тканями человека, что создаст условия для «настоящей» виртуальной реальности и полноценного взаимодействия с компьютерами через нервную систему человека. Благодаря этому компьютерная техника трансформируется в единую глобальную информационную сеть огромной производительности.

♦ *Нанотехнологии станут неотъемлемой частью будущих космических проектов.* Нанороботы способны будут воплотить в жизнь мечту фантастов о заселении иных планет. Освоению космоса будет предшествовать «работа» нанороботов, которые смогут соорудить из «подручных» материалов (метеоритов, комет) космические станции. Это будет намного дешевле и безопаснее существующих ныне методов. Исследователи из *NASA* и компания *LiftPort Inc.* предлагают упростить вывод крупных объектов на орбиту, используя систему, названную ими "космическим лифтом", на основе сверхпрочных углеродных нанотрубок (впервые идея создания подъемника такого рода была высказана в 1895 году К. Циолковским).

♦ *Создание наномедицинских роботов и продление человеческой жизни;* перестройка человеческого тела для качественного увеличения естественных способностей; обеспечение организма дополнительной энергией. *Конструирование нанороботов-врачей,* которые способны "жить" внутри человеческого организма, устраняя все возникающие повреждения или предотвращая их возникновение. Теоретически нанотехнологии способны обеспечить человеку физическое бессмертие за счет того, что наномедицина сможет бесконечно регенерировать отмирающие клетки.

♦ За счет внедрения логических наноэлементов во все атрибуты окружающей среды она станет «разумной» и исключительно комфортной для человека.

Безусловно, прогноз – дело рискованное и неблагодарное, тем более в долгосрочной перспективе, поэтому, возможно, самые важные и интересные эффекты нанотехнологий еще подлежат открытию, что приведет к множеству непредсказуемых сегодня возможностей и применений.

9.3. Социальные последствия нанотехнологий

Развитие нанотехнологий и последствия их использования носят глобальный характер, затрагивают все сферы человеческой деятельности – промышленность, информационную среду, здравоохранение, экономику, социальную сферу.

Масштабные изменения, которые ожидают общество в связи с развитием нанотехнологий, столь существенны, что, возможно, потребуют выработки новых критериев и социально-экономических показателей, формирования новых подходов в структуре общественного производства, рис. 9.5.



Рисунок 9.5 – Общая схема нанотехнологических исследований и их коммерциализации

Наиболее эффективно будут развиваться именно те отрасли производства, которые сумеют найти реальные приложения научным достижениям в области нанотехнологий.

Внедрение нанотехнологий вынуждает кардинально изменить структуру многих звеньев производственного процесса – от поставки сырья и материалов, изготовления нового оборудования и формирования принципиально новых технологических процессов до разработки кардинально иной системы контроля качества конечного продукта и формирования законодательно-правовой базы его практического применения.

Особая роль отводится организации системы передачи новых разработок и технологий в промышленный сектор экономики. Пользуясь полученной информацией, промышленность должна внедрять новые технологии, т.е. коммерциализировать их и представлять населению новые продукты и услуги, новые рабочие места и поддержку постоянного экономического роста.

Огромную роль в сфере международной промышленной конкуренции, где постоянно приходится сравнивать качество товаров на основе разных показателей, приобретет стандартизация. Разработка международных норм,

безусловно, должна способствовать развитию международной торговли материалами и изделиями нанотехнологий, а также увеличению инвестиций в коммерческие производства.

Новые технологии требуют и новых знаний от работников во всех звеньях производства и создания добавочной стоимости. Это означает, что развитие нанотехнологий связано не только с созданием соответствующей научной и экономической обстановки, но и с наличием квалифицированных технических кадров на всех этапах производства. Внедрение нанотехнологий требует изменение рынка рабочей силы, из чего вытекают и новые требования к профессионально-техническому и инженерному образованию. Причем принципиальные изменения общества, связанные с внедрением нанотехнологий, требуют изменения и модернизации системы образования на всех этапах обучения. Адаптация к новым нанотехнологическим представлениям должна начинаться в школах, включать профессионально-техническую подготовку, распространяться на университеты и другие высшие учебные заведения. Особую роль при этом играет формирование поддерживающей инфраструктуры и лабораторно-инструментальной базы обеспечения нанотехнологических исследований.

Нанотехнология создает уникальную ситуацию в истории человечества, когда неожиданно стали сближаться и даже «сливаться» в единое целое научные дисциплины, которые всегда были далеки друг от друга (например, биология и физика), см. п. 9.1. В связи с этим необходимо разработать и внедрить новые программы обучения, позволяющие легче преодолевать междисциплинарные границы, а также облегчить контакты между исследователями, привыкшими к работе в замкнутых профессиональных сообществах, обеспечить эффективный обмен информацией между учеными разных специальностей, т.е. всемерно развивать междисциплинарные исследования. При этом большое значение имеют личные контакты, наличие «человеческой сети» в структуре научных работ и связей.

Междисциплинарный характер нанотехнологий, ее объединяющие и интегрирующие функции приводят к неожиданно новым и непривычным комбинациям в бизнесе и социальных отношениях. Поскольку нанотехнологические товары и изделия имеют самое разное назначение, происходит активизация и появление новых связей между специалистами по маркетингу, распределению и продаже в достаточно далеких друг от друга областях.

В сфере управления производством особое внимание должно уделяться новым принципам менеджмента и инвестиционных рисков.

Решающую роль в использовании огромных шансов, которые потенциально создают нанотехнологии, должно сыграть осознание общественностью и политическими кругами государства важности проблемы в целом, а также безотлагательное принятие весомых решений, касающихся разработок в данной области на уровне правительственных организаций. Проблема развития нанотехнологий сегодня становится одной из центральных в социально-экономической политике развитых стран.

Кардинальные изменения в промышленности повлекут соответствующие трансформации параметров и функций социальной инфраструктуры.

Ключевыми могут стать изменения таких важнейших для человечества сфер, как среда обитания, здравоохранение.

В частности, на основе применения нанотехнологических инноваций предполагается существенное улучшение экологической обстановки, прогноз природных катаклизмов, полный мониторинг изменений окружающей среды.

Возможны кардинальные изменения в медицинском обслуживании – возникновение медицины «малого вмешательства» и «нехирургической медицины», реализация «индивидуальной медицины» и организация лечения на базе личной генетической информации.

Наноподходы в сельском хозяйстве помогут решить такие важные социальные проблемы, как нехватка питания, создание стабильного и достаточного сельскохозяйственного производства.

Изменения в микроэлектронике повысят информационную осведомленность человечества, обеспечат надежные и высокочастотные каналы связи, открытый доступ к произведениям искусства, литературы.

Благодаря нанотехнологиям потребительские и промышленные товары станут более долговечными, качественными и компактными. Мир окружающих вещей станет «интеллектуальным» за счет встраивания чипов во все предметы быта и производства (посуду, бумагу, ткани, инструменты, бытовые приборы).

Важным последствием внедрения нанотехнологий является не только их потенциально положительное влияние на все сферы жизни человечества, но и опасности, которые всегда сопровождают технические новинки.

Это означает необходимость организации службы контроля состояния окружающей среды и здоровья населения на государственном уровне при развитии новых технологий и появлении новых товаров, соблюдения норм деловой этики, информированности общественности о последствиях внедрения новых технологий, защиты авторских прав, доступности достижений

науки (особенно, медицины) для широких слоев населения, геополитических проблем и т.д.

9.4. Выводы

1. Развитие нанотехнологий и последствия их использования носят глобальный характер, затрагивают все сферы человеческой деятельности.

2. Нанотехнология является технологией общего назначения, которая выступает в качестве объединяющего начала многих наук и областей знаний.

3. Интеграция наук на базе нанотехнологий приведет к синергетическому эффекту, т.е. их взаимодействию, усилению и созданию новых возможностей технологического развития и новым применениям.

4. Обобщенным понятием нанотехнологий является следующее: нанотехнологии – это, во-первых, технологии атомарного конструирования, во-вторых, принципиальный вызов существующей организации научных исследований, и, в-третьих – философское понятие, приводящее к целостному восприятию мира на новом уровне знаний; принципиально новый, надотраслевой приоритет.

5. Нанотехнологии являются товаром. Продукция нанотехнологий уже достаточно широко представлена на мировом рынке.

6. Нанотехнологии являются высокоинновационной областью, которая требует существенных инвестиций. Финансирование нанотехнологий осуществляется прежде всего государством.

7. Развитие нанотехнологий имеет важные социальные последствия, что требует выработки новых критериев и показателей социально-экономического развития, изменение социальной инфраструктуры. Ключевыми могут стать изменения таких важнейших для человечества сфер, как среда обитания, здравоохранение, система образования.

9.5. Вопросы для самостоятельного контроля

1. В чем проявляется синергетический эффект нанотехнологий?
2. Каковы экономические аспекты развития нанотехнологий?
3. Дайте характеристику нанотехнологий как товара.
4. Опишите перспективные проекты в области развития нанотехнологий.
5. Какие социальные последствия внедрения нанотехнологий Вам известны?

10. ВКЛАД НТУ «ХПИ» В РАЗВИТИЕ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

10.1. Государственная целевая научно-техническая программа исследований в области нанотехнологий и ее задачи

В соответствии с Постановлением Кабинета Министров Украины от 28.10.2009 г. №1231 принята Государственная целевая научно-техническая программа «Нанотехнологии и наноматериалы на 2010...2014 гг.» Предполагаемая сумма государственного финансирования – 1,84 млрд. гривен.

Основными задачами Программы являются следующие:

- ♦ проведение фундаментальных исследований с целью разработки и усовершенствования нанотехнологий;
- ♦ создание технологической системы изготовления наноматериалов, наноструктур и приборов;
- ♦ создание промышленно-технологической инфраструктуры наноиндустрии;
- ♦ разработка нанотехнологий для катализа;
- ♦ разработка опытно-промышленных технологий изготовления нанопорошков;
- ♦ разработка нанотехнологий изготовления легких, прочных и коррозионностойких конструкционных материалов для машиностроения и аэрокосмической техники, наносорбентов и нанопористых материалов, энергосберегающих устройств с учетом достижений оптоэлектроники и фотовольтаики и т.д.

В рамках Постановления Кабинета Министров Украины от 28.10.2009 г. №1231 принято решение о создании в высших учебных заведениях страны научно-учебных центров подготовки и повышения квалификации специалистов в области нанотехнологий и изготовления наноматериалов на базе:

- 1) Киевского национального университета им. Т. Г. Шевченко;
- 2) НТУ «Киевский политехнический институт»;
- 3) **НТУ «Харьковский политехнический институт»;**
- 4) НТУ «Львовская политехника».

Реализация данной Программы обеспечит разработку нанотехнологий для химической промышленности, энергетики; позволит создать новые многофункциональные устройства наноэлектроники; обеспечит прогресс в области медицины (лечение наиболее распространенных и опасных заболеваний), биотехнологии (биологически активные вещества) и т.д.

10.2. Нанотехнологические разработки НТУ «ХПИ»

Исследования в области нанотехнологий и наноматериалов проводятся практически на всех кафедрах нашего вуза.

Основными направлениями исследований являются следующие:

♦ *В области космической и атомной техники:* создание фуллеренов, нанотрубок, многослойных рентгеновских зеркал, структур со сверхпроводящими и полупроводниковыми свойствами; работы в области радиационного материаловедения. Партнеры – ННЦ ФТИ, ФТИНТ НАН Украины, университеты США и Германии.

♦ *В области энергетики:* преобразование солнечной энергии в электрическую.

♦ *В области материаловедения:* диффузионное карбидное легирование сталей.

♦ *В области машиностроения и обработки материалов:* применение новых классов конструкционных и инструментальных материалов с нано- и субмикрорекристаллической структурой.

♦ *В области химии:* создание катализаторов для ферментации жиров, для очистки вредных выбросов, ускорения химических реакций; создание наноматериалов для повышения качества керамических изделий.

♦ *В области электрохимии:* создание топливных элементов.

♦ *В области биохимии и медицины:* создание сенсорных датчиков для ранней диагностики заболеваний.

Далее приводятся некоторые практические результаты исследований, проведенных учеными НТУ «ХПИ», в соответствии с указанными направлениями.



Полупроводниковые наноструктуры и сверхрешетки

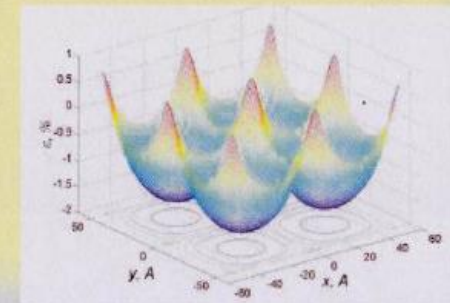
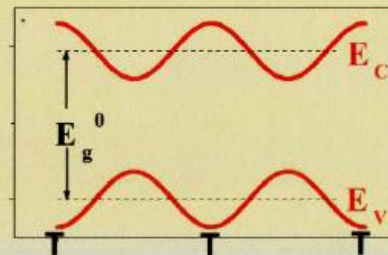
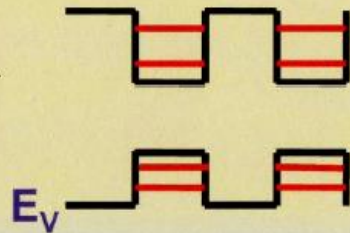
Созданы **одно-, двух- и трехмерные сверхрешетки наноструктур** **многослойных пленок** **халькогенидных** полупроводников.

Впервые:

для **двухмерных** (дислокационных) сверхрешеток была обнаружена **сверхпроводимость**;

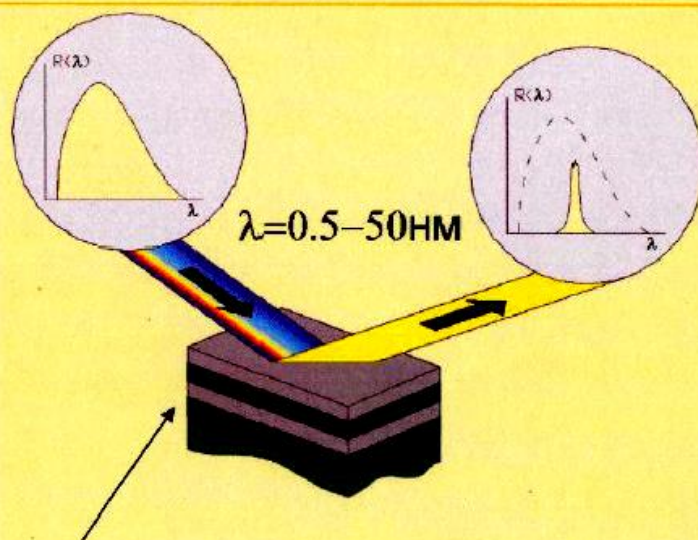
для **трехмерных** решеток PbSe-PbS найдены **спектры люминесценции** с квантовых точек;

для **одномерных** (композиционных) сверхрешеток найдено **резонансное туннелирование электронов** через ферромагнитный барьер EuS

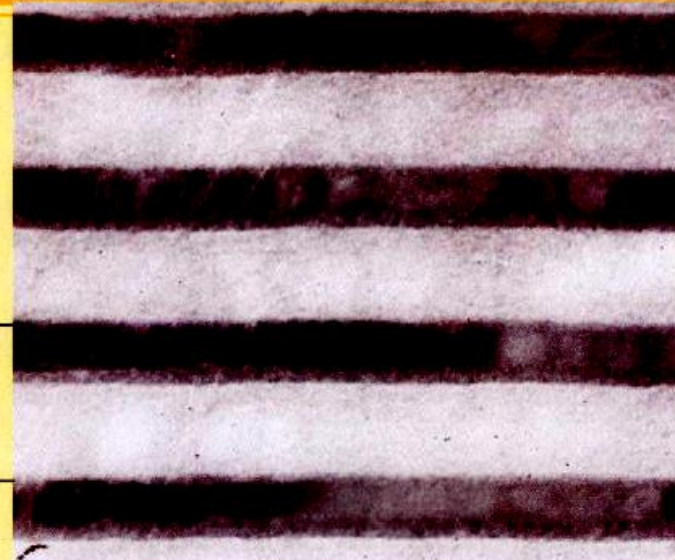




Многослойные рентгеновские зеркала - новые пленочные функциональные материалы



период
зеркала



Многослойное рентгеновское
зеркало

Предназначены для управления (монохроматизации,
поворота пучка, поляризации, построения изображений)
рентгеновским излучением в диапазоне длин волн

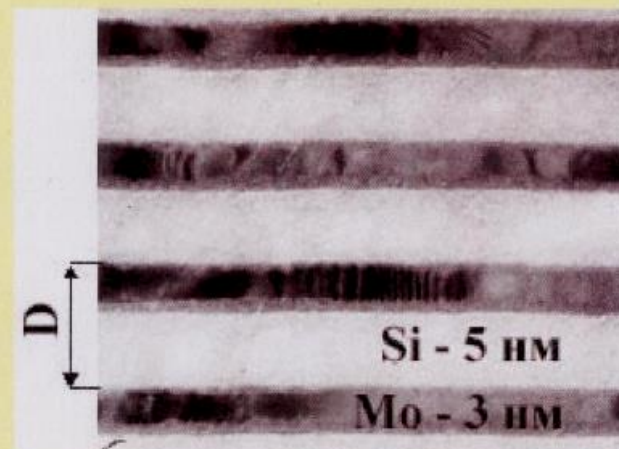
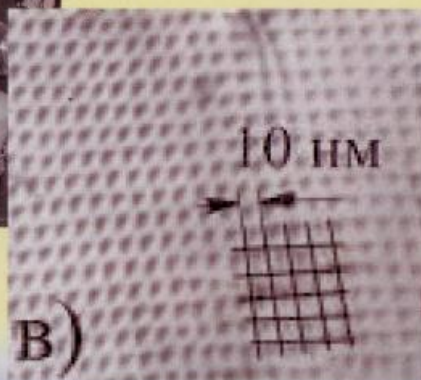
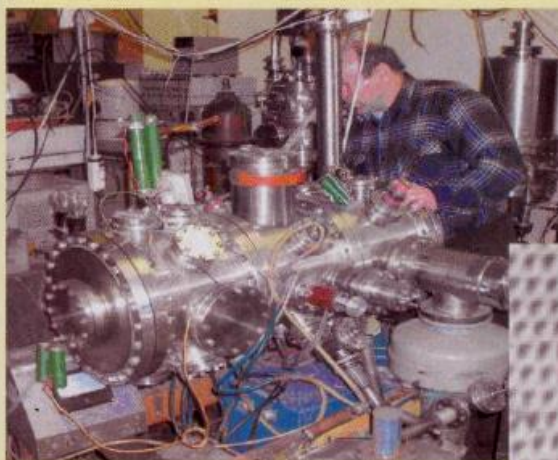
$$\lambda = 0,5 - 50 \text{ нм}$$



Синтез многослойных наноструктур на вакуумных установках с резистивным, электронно-лучевым и магнетронным распылением

Установлены новые явления:

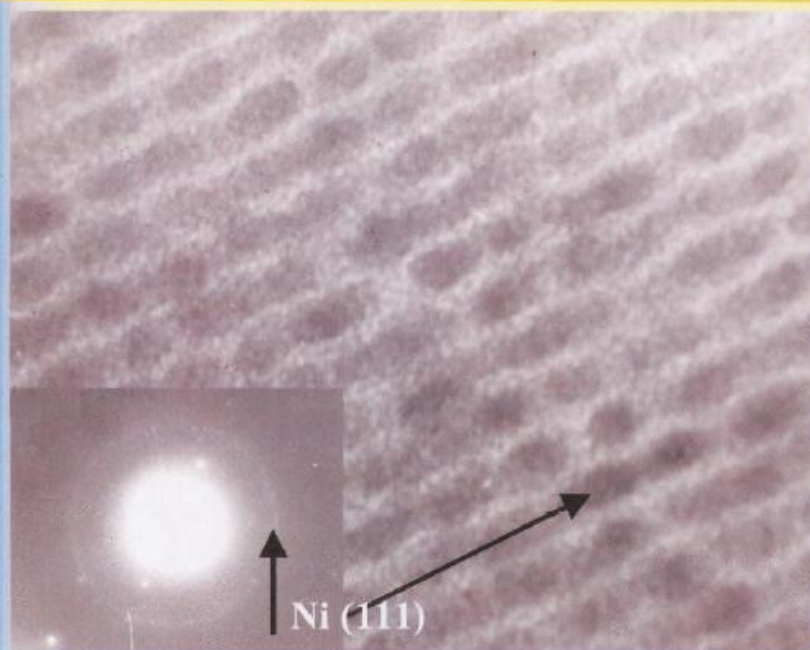
- Размерное **квантование**
- Резонансное **туннелирование**
- **Сверхпроводимость**
- Гигантское **магнитосопротивление**



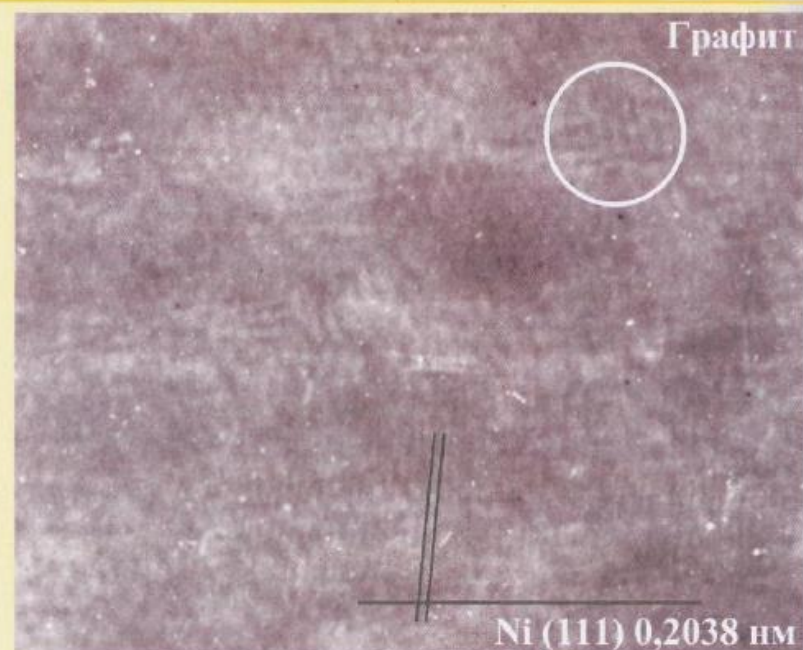
Поперечный срез
многослойной
наноструктуры **Mo-Si**



Электронно-микроскопическое исследование наноструктур



а)



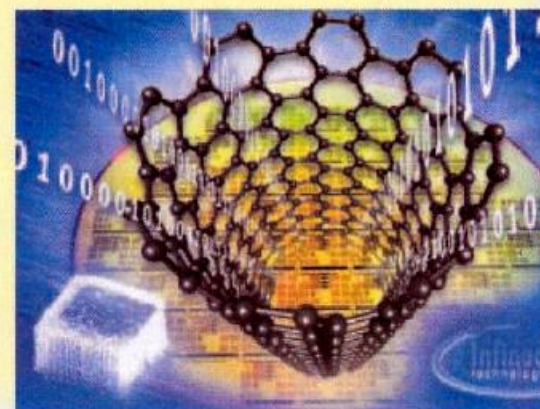
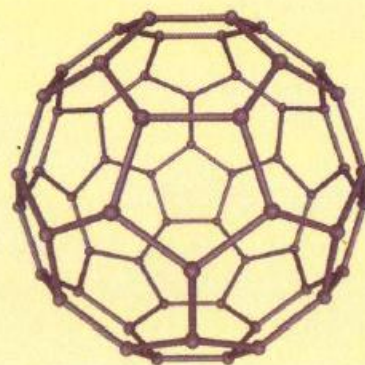
б)

Электронно-микроскопическое изображение и микродифракция (а) поперечного среза многослойного периодического покрытия Ni/C с периодом 4,2 нм, осажденной при $T_{\text{п}} \sim 500$ К. На рисунке (б), **при большем увеличении, видно прямое разрешение плоскостей Ni (111) и графита (002)**.

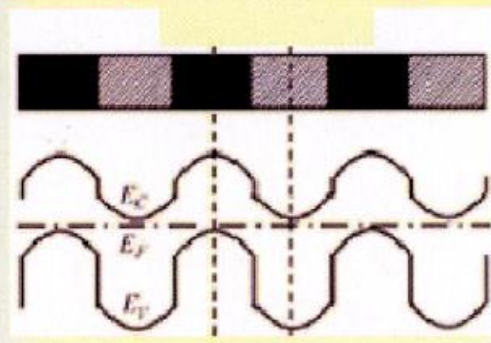
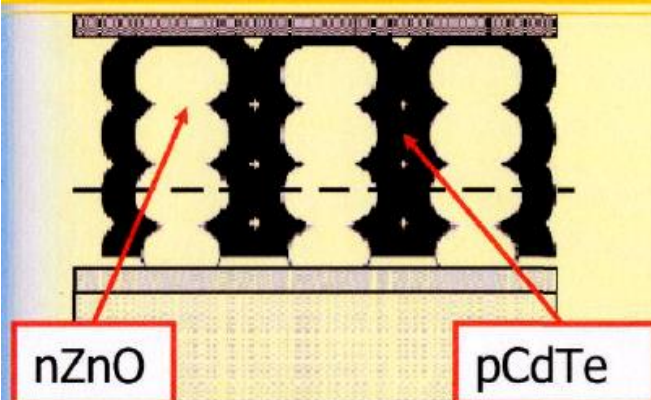


Структура и свойства углеродных пленок, полученных из пучка ускоренных ионов C_{60} (фуллерен)

Создана экспериментальная **установка** для получения **сверхтвердых углеродных пленок** в широком интервале энергий и температур.
Получены **сверхтвердые пленки из ионов C_{60}** , сепарированные по энергиям, которые **по свойствам близки к алмазу**.
Средняя энергия ионов варьировалась от 2 до 5 keV, температура подложки от комнатной до 900 K.



ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ : Наноразмерные ФЭП (НТУ “ХПИ”)



Типовая конструкция η -СЕ (а);
схематическое чередование слоев
полупроводников по штриховой линии (б);
соответствующая ему зонная модель η -СЕ (в)

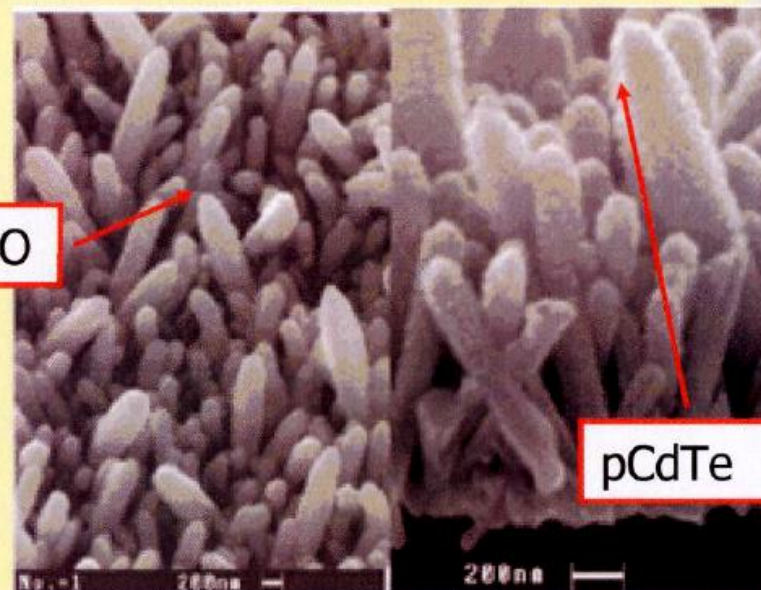
а

nZnO

pCdTe

б

в



Электронная микрофотография
поверхности (слева) и поперечного
разреза (справа) **вискерсов ZnO** с
нанесенными на них **слоями η -CdTe**



Материалы для термоэлектрических преобразователей энергии

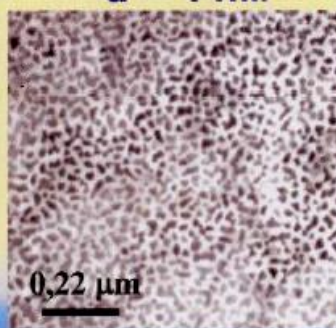
Разработаны методы получения **тонкопленочных наноструктур для управления термоэлектрическими параметрами и создания высокоэффективных материалов** для термоэлектрических преобразователей энергии на основе полупроводниковых соединений типа IV-VI - PbTe, PbSe, Pb, SnTe

Работа выполнена вместе с учеными Массачусетского технического университета (США)

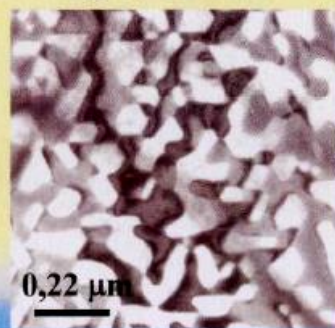


Структура тонких пленок PbTe

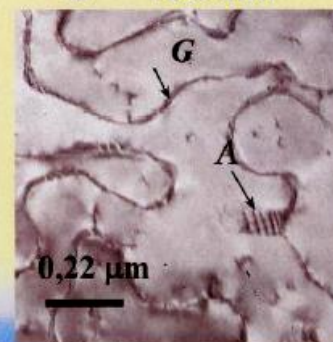
Островковая структура
 $d = 4$ нм



Канальная структура
 $d = 10$ нм

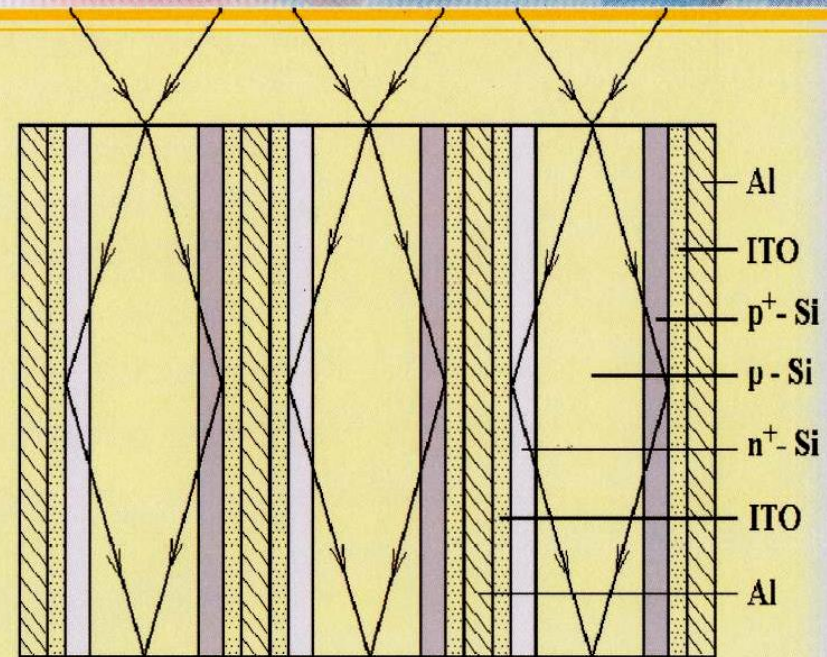


Сплошная пленка
 $d = 100$ нм



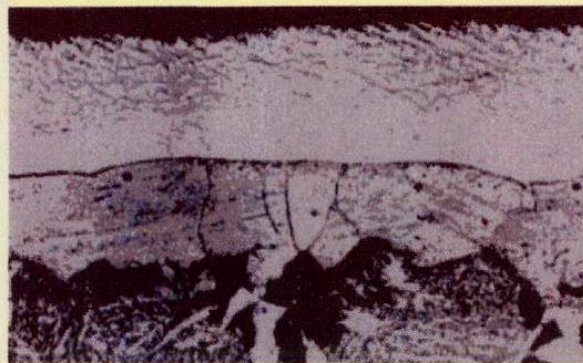


СЭ ТИПА “ФОТОВОЛЬТ” ДЛЯ РАБОТЫ В УСЛОВИЯХ КОНЦЕНТРИРОВАННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ



“ФОТОВОЛЬТ” - десятки последовательно соединенных кремниевых элементарных диодных ячеек с р-п переходами и **ITO/Al рефлекторами**, ориентированными перпендикулярно по отношению к падающему световому потоку. При степени концентрации солнечного излучения 300-500 такие элементы имеют **КПД 20-25%**.

Структура карбидного слоя на стали 45 во время диффузионного легирования карбидом хрома при 1000°C

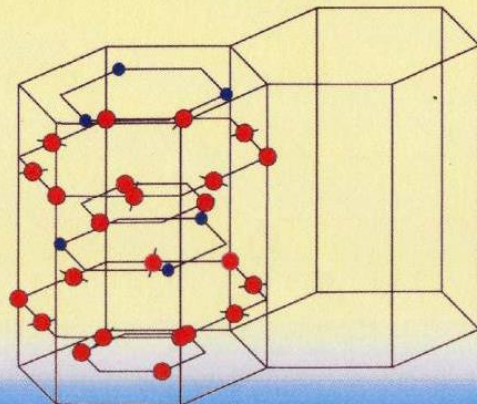


1. Внешняя зона карбидного слоя, образованная Cr_{23}C_6
2. Внутренняя зона карбидного слоя, образованная Cr_7C_3
3. Переходная зона, легированная хромом
4. Матрица стали

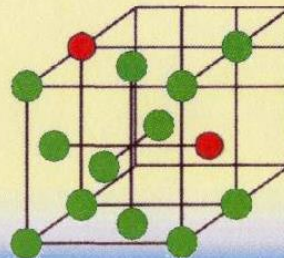
- - атомы хрома
- - атомы железа
- - атомы углерода

10 мкм

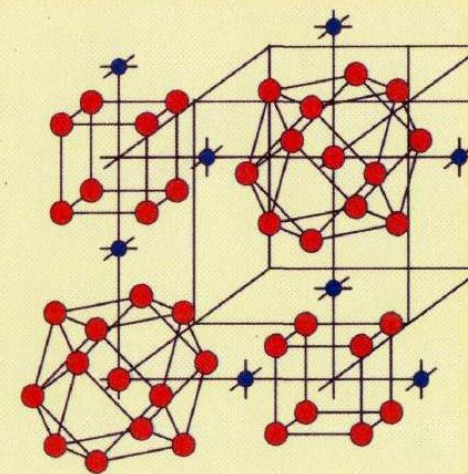
2. Наноструктура внутренней зоны карбидного слоя Cr_7C_3



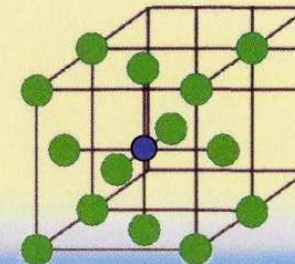
3. Наноструктура переходной зоны



1. Наноструктура внешней зоны карбидного слоя Cr_{23}C_6

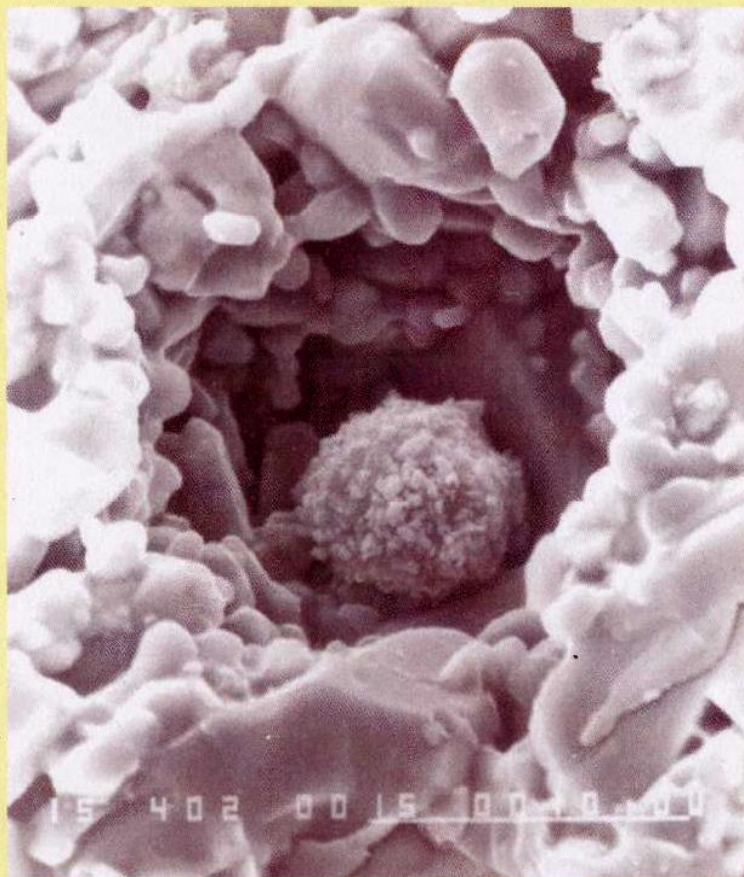


4. Углерод-содержащий структурный фрагмент матрицы





Создание наночастиц и нитевидных кристаллов тугоплавких бескислородных соединений в порах нитридкремниевой керамики



**Керамические изделия
на основе полученных
нанопорошков
обладают
повышенной
трещиностойкостью и
высокой плотностью**

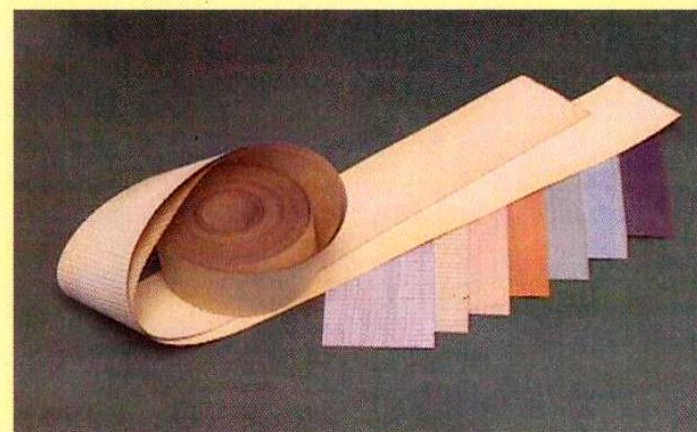
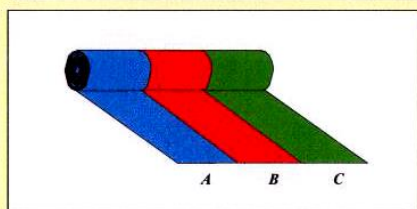
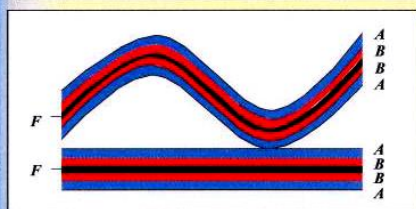
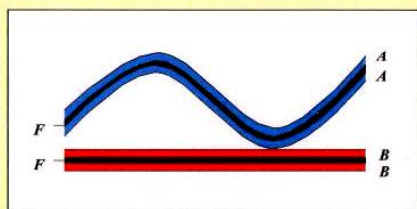
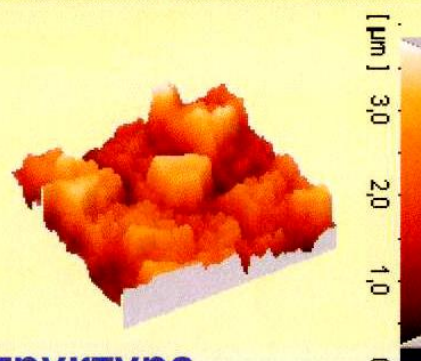


Figure 1b shows an AFM image of a single layer of 2D MoS₂ on a SiO₂/Si substrate. The image displays a uniform, flat surface with a color scale ranging from 0 to 50.0 μm on both axes.



и микроструктура

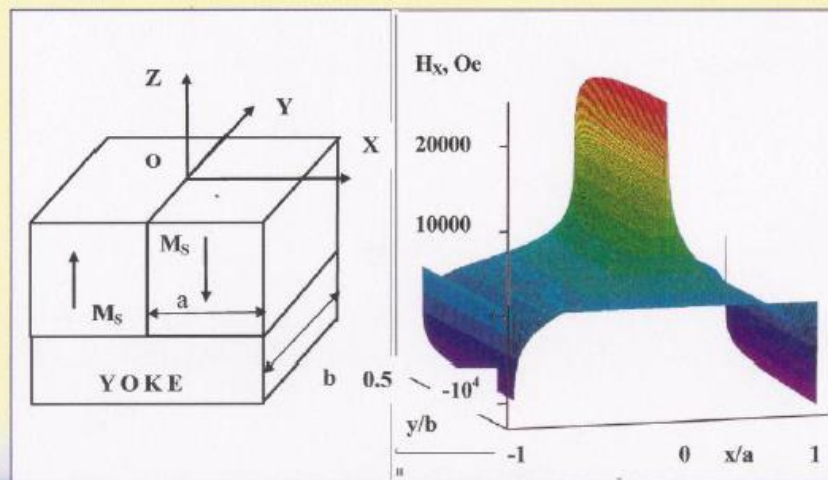




Нанопленочные датчики магнитного сопротивления

Нанопленочные датчики позволили открыть явление существования в системах постоянных магнитов зоны с гигантской магнитной анизотропией.

Это свойство магнитов найдет практическое применение в информационных технологиях для создания высокоплотных и сверхобъемных носителей информации.



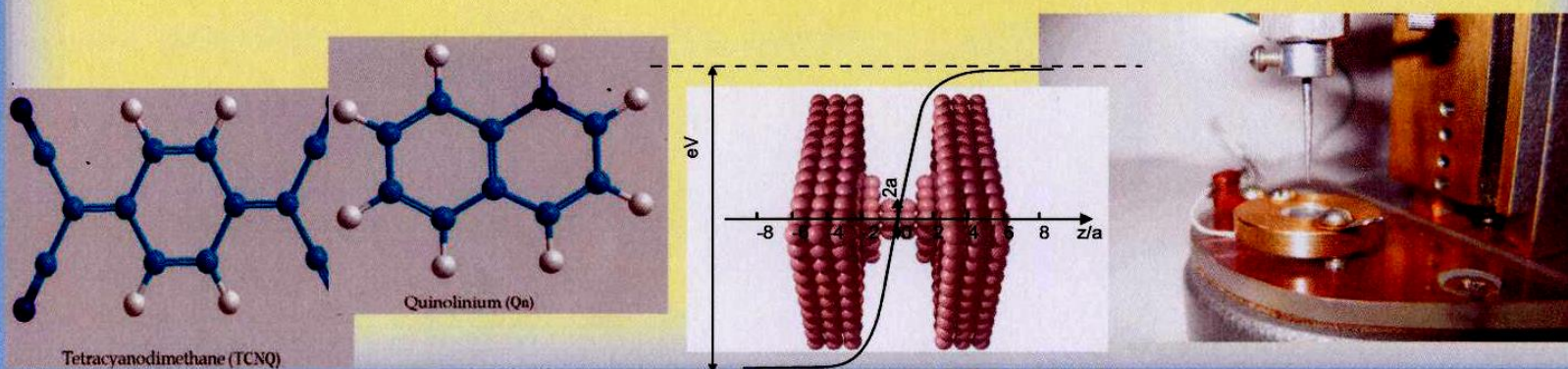


Сенсорная установка для анализа выдыхаемого газа (Наноструктурная клиническая диагностика)

Создана **установка**, предназначенная для разработки методов неинвазивной **диагностики** хронической патологии органов пищеварения **путем анализа выдыхаемого газа**.

Впервые разработаны и использованы **точечно-контактные газовые наносенсоры**.

Преимущества предложенного метода диагностики: **неинвазивность, оперативность и возможность обнаруживать заболевания на ранних стадиях их развития**.



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балабанов В.И. Нанотехнологии. Наука будущего / В.И. Балабанов. – М.: Эксмо, 2009. – 256 с.
2. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения: учеб. пособие / Балоян Б.М., Колмаков А.Г., Алымов М.И. и др. – М.: АгроПрессДизайн, 2007. – 102 с.
3. Головин Ю.И. Введение в нанотехнологию / Ю.И. Головин. – М.: Машиностр.-1, 2003. – 112 с.
4. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применение / П.Н. Дьячков. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 293 с.
5. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию / Н. Кобаяси: пер. с японск. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 134 с.
6. Нанотехнологія та її інноваційний розвиток / Пономаренко В.С., Назаров Ю.Ф., Свідерський В.П. та ін. – Х.: ВД «ИНЖЕК», 2008. – 280 с.
7. Наноструктурные материалы / под ред. Р. Ханнинка, А. Хилл. – М.: Техносфера, 2009. – 448 с.
8. Нанотехнологии. Азбука для всех / под ред. Ю. Д. Третьякова. – М.: Физматлит, 2008. – 368 с.
9. Невлюдов И.Ш. Микроэлектромеханические системы в нанотехнологиях / И.Ш. Невлюдов, А.А. Андрусевич, В.А. Палагин. – Х.: Коллегиум, 2007. – 268 с.
10. Пул Ч. Нанотехнологии / Ч. Пул, Ф. Оуэнс: пер. с англ. – М.: Техносфера, 2005. – 336 с.
11. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены: учеб. пособ. / Э.Г. Раков. – М.: Университетская книга, Логос, 2006. – 376 с.
12. Ратнер М. Нанотехнология: Простое объяснение очередной гениальной идеи / М. Ратнер, Д. Ратнер: пер. с англ. – М.: Изд. дом «Вильямс», 2004. – 240 с.
13. Рыбалкина М. Нанотехнологии для всех / М. Рыбалкина. – М.: Nanotechnology News Network, 2005. – 444 с.
14. Старостин В.В. Материалы и методы нанотехнологии: учеб. пособие / В.В. Старостин; под общ. ред. Л.Н. Патрикеева. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 431 с.
15. Фостер Л. Нанотехнологии. Наука, инновации и возможности / Л. Фостер. – М.: Техносфера, 2008. – 352 с.
16. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века / П. Харрис: пер. с англ.. – М.: Техносфера, 2003. – 336 с.
17. Хартманн У. Очарование нанотехнологии / У. Хартманн; под ред. Л.Н. Патрикеева: пер. с нем. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 173 с.

Навчальне видання

ГРАБЧЕНКО АНАТОЛІЙ ІВАНОВИЧ
ПУПАНЬ ЛАРИСА ІВАНІВНА
ТОВАЖНЯНСЬКИЙ ЛЕОНІД ЛЕОНІДОВИЧ

ВСТУП ДО НАНОТЕХНОЛОГІЙ

Текст лекцій

для студентів інженерних спеціальностей
денної та заочної форм навчання

Російською мовою

Відповідальний за випуск *А.І. Грабченко*

Роботу до видання рекомендував *О.М. Шелковой*

В авторській редакції

План 2012 р., поз. 12.

Підп. до друку 23.07.12 .12 р. Формат 60х84 1/16. Папір офсетний. Riso-друк.
Гарнітура Times. Ум. друк. арк. 17,6. Обл.-вид. арк. 19,7. Наклад 300 прим.
Зам. № 253. Ціна договірна.

Видавничий центр НТУ «ХП».

Свідоцтво про державну реєстрацію ДК 3657 від 24.12.2009 р.

Друкарня НТУ «ХП», Харків, вул. Фрунзе, 21